

Untersuchung der Mikrostruktur von selbstassoziierenden Flüssigkeiten am Beispiel von Monohydroxy Alkoholen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

von der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt beim Fachbereich Physik von

Jennifer Bolle

geboren am 21.02.1992 in Unna

Dortmund 2021

1. Erstgutachter: Prof. Dr. Metin Tolan

2. Zweitgutachter: Prof. Dr. Roland Böhmer

Kurzfassung

Das Verständnis der Mikrostruktur von selbstassoziiierenden Flüssigkeiten, die durch Wasserstoffbrückenbindungen gefördert und durch sterische Hinderung eingeschränkt wird, ist für die Chemie, die Physik, die Biologie und viele Aspekte des täglichen Lebens von großer Bedeutung. In dieser Arbeit wird eine Kombination aus Röntgendiffraktionsexperimenten, dielektrischer Spektroskopie und Molekulardynamik Simulationen verwendet, um Veränderungen in der Mikrostruktur verschiedener Monohydroxy Alkohole bei Variation thermodynamischer Parameter wie Druck und Temperatur zu untersuchen. Dabei entsteht die Mikrostruktur durch lineare, zyklische und komplexere Strukturen, die durch nach außen gerichtete Alkylketten getrennt sind. Diese Clusterbildung wird durch die Interpretation der Veränderung der intermolekularen Abstände, berechnet aus den Streuintensitäten, analysiert. Die Ladungsordnung, die auf Grund von OH-Aggregation über Wasserstoffbrückenbindungen entstehen, kann mit der Relaxationsstärke des Debye-Prozesses in der dielektrischen Antwort des Systems in Verbindung gebracht werden. Die sich ergänzenden Messmethoden bilden so einen wertvollen Einblick in die Auswirkungen der molekularen Architektur und der thermodynamischen Bedingungen auf diese Strukturbildung. Dabei zeigt sich eine Veränderung der Mikrostruktur bei Verringerung der Temperatur, Erhöhung des Drucks und Verstärkung der sterischen Hinderung. Die Ergebnisse zeigen, dass sich bei kleinen Temperaturen längere, lineare Aggregate bevorzugt bilden. Diese Bildung wird durch Ringöffnungseffekten gefördert und spielt besonders bei Molekülen mit größerer sterischer Hinderung eine entscheidende Rolle. Hierbei werden, durch die Abschirmung der OH-Gruppe, vermehrt zyklische Cluster mit 4-6 Molekülen gebildet. Diese Ringöffnungseffekte lassen sich nicht nur thermisch induzieren, sondern treten ebenfalls bei Erhöhung des Drucks auf. Hierbei werden Ringstrukturen, wie auch lineare Anordnungen deutlich gestört und die Anzahl der Moleküle in einem Cluster nimmt stark ab. Diese Resultate geben einen Einblick in die Strukturbildung von Monohydroxy Alkoholen in Abhängigkeit verschiedenen thermodynamischen Bedingungen und der Variabilität ihrer molekularen Architektur.

Abstract

Understanding the microstructure of self-associated fluids promoted by hydrogen bonding and constrained by steric hindrance is of great importance to chemistry, physics, biology, and many aspects of daily life. In this work, a combination of X-ray diffraction experiments, dielectric spectroscopy, and molecular dynamics simulations is used to study thermodynamic changes in the microstructure of various monohydroxy alcohols. Here, the microstructure is constructed of linear, cyclic, and more complex structures separated by outwardly directed alkyl chains. This clustering is analyzed by interpreting the change in intermolecular distances calculated from scattering intensities. The charge order that results from OH aggregation via hydrogen bonds can be related to the relaxation strength of the Debye process, in the dielectric response of the system. The complementary measurement methods thus provide a valuable insight into the effects of molecular architecture and thermodynamic conditions on this structure formation. This reveals a change in microstructure with a decrease in temperature, increase in pressure, and enhancement of steric hindrance. The results indicate that longer, linear aggregates form preferentially at low temperatures. This formation is promoted by ring opening effects and play a crucial role especially for molecules with larger steric hindrance. Here, due to the shielding of the OH group, cyclic clusters with 4-6 molecules are formed more frequently. These ring-opening effects can not only be induced thermally, but also occur when the pressure is increased. Here, ring structures as well as linear arrangements are clearly disturbed and the number of molecules in a cluster strongly decreases. These results provide an insight into the structure formation of monohydroxy alcohols as a function of different thermodynamic conditions and the variability of their molecular architecture.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen der Untersuchung von Monohydroxy Alkoholen	3
2.1	Wasserstoffbrückenbindungen und Monohydroxy Alkohole	3
2.1.1	Röntgendiffraktionsexperimente von Monohydroxy Alkoholen	4
2.1.2	Dielektrische Spektroskopie von Monohydroxy Alkoholen	5
2.1.3	Molekulardynamik Simulationen von Monohydroxy Alkoholen	7
2.2	Theoretische Grundlagen der experimentellen Methoden	9
2.2.1	Grundlagen der Röntgenbeugung an ungeordneten Systemen	9
2.2.2	Grundlagen der dielektrischen Spektroskopie	14
3	Experimenteller Aufbau und Datenanalyse	19
3.1	Beschreibung der Strahllinien BL 9 und BL 2	19
3.2	Probenumgebung für temperaturabhängige Diffraktions-Messungen	20
3.3	Probenumgebung für druckabhängige Diffraktions-Messungen	22
3.4	Probenumgebung der dielektrischen Spektroskopie	23
3.5	Analyse der temperaturabhängigen Diffraktions-Daten	25
3.6	Analyse der druckabhängigen Diffraktions-Daten	27
3.7	Analyse der dielektrischen Spektroskopie-Daten	28
3.8	Clusteranalyse der MD Simulation	29
4	Untersuchung von supramolekularen Strukturen von linearen Monohydroxy Alkoholen	33
4.1	Experimentelle Ergebnisse	34
4.2	Berechnungen mit dem Modellsystem	35
4.2.1	Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der Theorie	36
4.2.2	Clusteranalyse	40
4.2.3	Untersuchung des Intensitätsverhalten des Vormaximums	43
5	Strukturbildung in n-Octanolen	47
5.1	Diffraktionsexperimente bei Raumtemperatur	48

5.2	Temperaturabhängige Untersuchungen	55
5.2.1	Experimente der dielektrischen Spektroskopie	55
5.2.2	Temperaturabhängige Diffraktionsexperimente	57
5.3	Strukturbildung von n-Octanol/Wasser-Mischungen	62
6	Strukturbildung in Alkohol/Alkohol-Mischungen	67
6.1	Konzentrationsabhängige Untersuchungen der 2E1H/4M3H-Mischungen	68
6.2	Temperaturabhängige Untersuchungen der 2E1H/4M3H-Mischungen	71
6.3	Druckabhängige Untersuchungen der 2E1H/4M3H-Mischungen	76
7	Strukturbildung in Alkohol/Alkylhalogenid-Mischungen	81
7.1	Ergebnisse der XRD Messungen	83
7.2	Ergebnisse der dielektrischen Spektroskopie	86
7.3	Vergleich der theoretischen und experimentellen Daten	88
8	Zusammenfassung und Ausblick	91
9	Anhang	95
9.1	Temperaturkalibrierung	95
9.2	Lineare Alkohole	96
9.2.1	Vergleich der experimentellen und berechneten Dichten	96
9.2.2	Vergleich der D8, BL2 und BL9 Ergebnisse	97
9.2.3	Partiellladungen der MD Simulation	98
9.3	Octanole	98
9.3.1	Octanol-Dichten	98
9.3.2	Temperaturabhängige Diffraktionsexperimente	99
9.4	Alkohol/Alkylhalogenid Mischungen	100
9.4.1	Superposition der Reinstoffe	100
9.4.2	Exzessvolumen der Alkylhalogenid/Butanol-Mischungen	100
9.5	Alkohol/Wasser Mischungen	101
9.6	2E1H/4M3H Mischungen	102
9.7	Theoretische Grundlagen der thermischen Simulationen	103
9.7.1	Grundlagen der Wärmeübertragung	103
9.8	Thermische Simulationen	107
9.8.1	Gründe für die thermischen Simulationen	107
9.8.2	Untersuchung des Einflusses der Kühlung am Beispiel des Photon- absorbers	109
9.8.3	Untersuchung der thermischen Belastung am Kollimator	113

9.8.4	Einfluss des Winkels eines im Strahl befindlichen Bauteils: Beams- hutter	115
9.8.5	Untersuchung der Belastung bei Variation des Strahls: Blendensystem	118

10 Eidesstattliche Versicherung **135**

1 Einleitung

Wasserstoffbrückenbindungen sind für das Verständnis der mikroskopischen Struktur von Wasser, wässrigen Lösungen und selbstassoziiierenden Flüssigkeiten im Allgemeinen von wesentlicher Bedeutung. Sie stabilisieren die Struktur von Peptiden [1] und Proteinen [2] und sind die treibende Kraft für die Strukturbildung in molekularen Flüssigkeiten [3]. Zur Untersuchung dieser Strukturbildung innerhalb dieser Klasse von Flüssigkeiten eignen sich Monohydroxy Alkohole (MAs), da sie aus einer Alkylkette und einer hydrophilen Kopfgruppe bestehen. Trotz ihres vermeintlich einfachen Aufbaus können sie komplexe Netzwerke aus Wasserstoffbrückenbindungen bilden [4, 5]. Diese führen zu einer heterogenen Struktur auf der Mikroskala [6–8], die durch das Zusammenspiel von Selbstassoziation [5] und sterischer Hinderung [9–11] bestimmt wird. Diese Mikrostruktur wird durch die Länge [7, 12–15] und die Verzweigung der Kohlenstoffkette [16–18], sowie von der Position der Hydroxy-Gruppe [19–21] gesteuert und lässt sich in zyklische, lineare oder komplexere Strukturen wie Lassos und verzweigte Ketten klassifizieren [22–25]. Darüber hinaus zeigen Ergebnisse der dielektrischen Spektroskopie, dass die dominante Mikrostruktur nicht nur abhängig von der molekularen Struktur ist, sondern dass auch Veränderungen thermodynamischer Parameter die Bildung von Clustern beeinflussen [16, 26, 27].

In der vorliegenden Arbeit werden die Auswirkungen der molekularen Architektur und der thermodynamischen Bedingungen auf die Strukturbildung systematisch mit einer Kombination von Röntgendiffraktionsexperimenten, Molekulardynamik Simulationen und der dielektrischen Spektroskopie untersucht.

Typischerweise entstehen in den Beugungsintensitäten von MAs zwei signifikante Maxima [7, 12, 28]. Eines davon, das Vormaximum, welches sich im kleineren Wellenvektorübertragungsbereich befindet, ist der Streuung an Clustern von Hydroxy-Gruppen, die von ihren Alkylketten umgeben sind, zuzuordnen [29]. Die Cluster der geladenen OH-Gruppen, zusammen mit den nach außen gerichteten Kohlenstoffketten, werden im Folgenden Meta-Objekte [30] genannt. Die Position des Vormaximums korreliert mit der Größe dieser gebildeten Meta-Objekte und liefert somit Informationen über die supramolekulare Struktur von MAs. Im Gegensatz dazu ist die Streuintensität des Vormaximums nicht direkt mit der lokalen Mikrostruktur korreliert [31, 32]. Für eine genauere Betrachtung dieses Parameters müssen die Atom-Atom-Korrelationsfunktionen und Strukturfaktoren herangezogen werden. Da diese jedoch nicht experimentell beobachtet werden können, werden

sie mit Hilfe der Computersimulationen ermittelt und analysiert. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse lassen sich mit anderen Techniken, wie der dielektrischen Spektroskopie, der Kernspinresonanz (NMR) und anderen Methoden ergänzen. Sie bilden so einen wertvollen Einblick in die Auswirkungen der molekularen Architektur und der thermodynamischen Bedingungen auf die Strukturbildung. Zur systematischen Untersuchung des Einflusses der sterischen Hinderung auf die Mikrostruktur wurden unter anderem MAs in Abhängigkeit der Länge der Kohlenstoffkette (Kapitel 4) und der Position der Hydroxy-Gruppe (Kapitel 5) untersucht. Hierbei liefert die Molekulardynamik Simulation Aufschluss über die vorhandene Mikrostruktur bei Raumtemperatur. Diese Erkenntnisse, vereint mit den temperaturabhängigen Messungen der Röntgendiffraktionsexperimenten sowie den Messungen der dielektrischen Spektroskopie, lassen Rückschlüsse auf die Mikrostruktur bei höheren und niedrigen Temperaturen zu (Kapitel 5).

Ist die Mikrostruktur bekannt, kann der Einfluss der molaren Zusammensetzung eines Mischungspartners in Abhängigkeit der Konzentration untersucht werden. Als Mischungspartner bietet sich eine Flüssigkeit an, die keine OH-Gruppe besitzt und den Alkohol somit systematisch verdünnt (halogensubstituierte Flüssigkeiten, Kapitel 7), eine Flüssigkeit, die mehrere Wasserstoffbrückenbindungen eingehen kann wie Wasser (Kapitel 5.3) und ein weiterer MA mit einer unterschiedlichen Mikrostruktur zur Ausgangsflüssigkeit (Kapitel 6). Der Einfluss der sterischen Hinderung, die durch die Größe des Moleküls oder ihrer Verzweigung entsteht, spielt hierbei ebenfalls eine entscheidende Rolle.

Zum Verständnis der Untersuchungen dieser Modellsysteme werden zunächst die theoretischen Grundlagen (Kapitel 2.1) erläutert, sowie der Messaufbau und die Datenanalyse (Kapitel 3) vorgestellt. Eine Übersicht der untersuchten Flüssigkeiten befindet sich ebenfalls im Kapitel 3. Die bereits erwähnten Modellsysteme werden in Kapitel 4-7 beschrieben und ihre Ergebnisse auf Hinblick der Veränderung der Mikrostruktur diskutiert. Abschließend werden die erlangten Ergebnisse in Kapitel 8 zusammengefasst.

2 Theoretische Grundlagen der Untersuchung von Monohydroxy Alkoholen

2.1 Wasserstoffbrückenbindungen und Monohydroxy Alkohole

Alkohole sind organische, chemische Verbindungen, welche aus Methylgruppen (CH_2), Methylengruppen (CH_3) und mindestens einer Hydroxy-Gruppe (OH) bestehen. In dieser Arbeit wurden Monohydroxy Alkohole (MAs) betrachtet, welche per Definition nur eine OH -Gruppe besitzen und in der Lage sind, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Dadurch können MAs komplexe supramolekulare Strukturen formen. Die Wasserstoffbrückenbindungen spielen eine wichtige Rolle bei vielen physikalischen, chemischen und biologischen Prozessen. Diese Bindungen sind essenziell für Wasser, wässrige Lösungen [33] und zur Faltung und Stabilisierung von Peptiden [1] und Proteinen [2, 34]. In Abbildung 2.1 wird die Wasserstoffbrückenbindung schematisch von 1-Propanol dargestellt. Diese bestehen aus einer Wechselwirkung zwischen einem kovalent gebundenen Wasser-

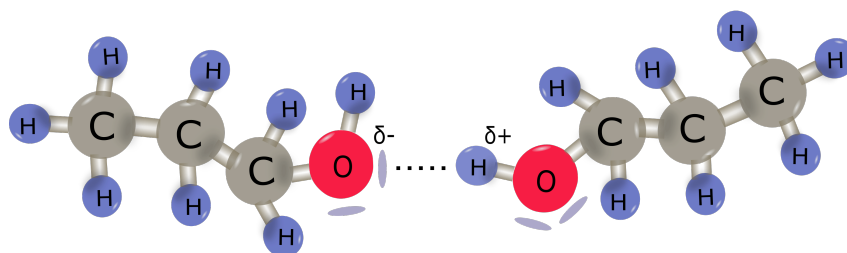


Abbildung 2.1: Beispiel der Wasserstoffbrückenbindung anhand von zwei 1-Propanol Molekülen.

stoffatom mit einem freien Valenzelektronenpaar eines anderen Moleküls (hier Sauerstoff). Diese Wechselwirkung tritt nur auf, wenn der Wasserstoff kovalent an ein stark elektronegatives Atom [35] gebunden ist, was zu einer positiven Partialladung δ^+ des Wasserstoffatoms führt. Durch die Wasserstoffbrückenbindungen bilden die Alkoholmoleküle eine

Mikrostruktur aus, die in Form von zyklischen, linearen und/oder verzweigten Anordnungen eingeteilt werden kann. Diese Strukturbildung wird im Folgenden an dem System der Monohydroxy Alkohole untersucht, um die Auswirkungen verschiedener Einflüsse, wie Temperatur [36–38], Druck [4, 15, 39] und sterische Hinderung [21] auf die Wasserstoffbrücken zu ermitteln. Zur Untersuchung der Mikrostruktur können unterschiedliche Messmethoden, wie NMR-Spektroskopie (engl.: Nuclear Magnetic Resonance) [40–42], dielektrische Spektroskopie [16, 19, 26, 35, 43, 44], Rheologie [45–47], Streuexperimente [7, 12, 48, 49], aber auch Computersimulationen [50–52] benutzt werden.

2.1.1 Röntgendiffraktionsexperimente von Monohydroxy Alkoholen

Bereits Anfang des 19ten Jahrhunderts [3] wurden Röntgendiffraktionsexperimente (engl.: X-Ray Diffraction (XRD)) von primären Alkoholen durchgeführt [53]. Ein bekanntes

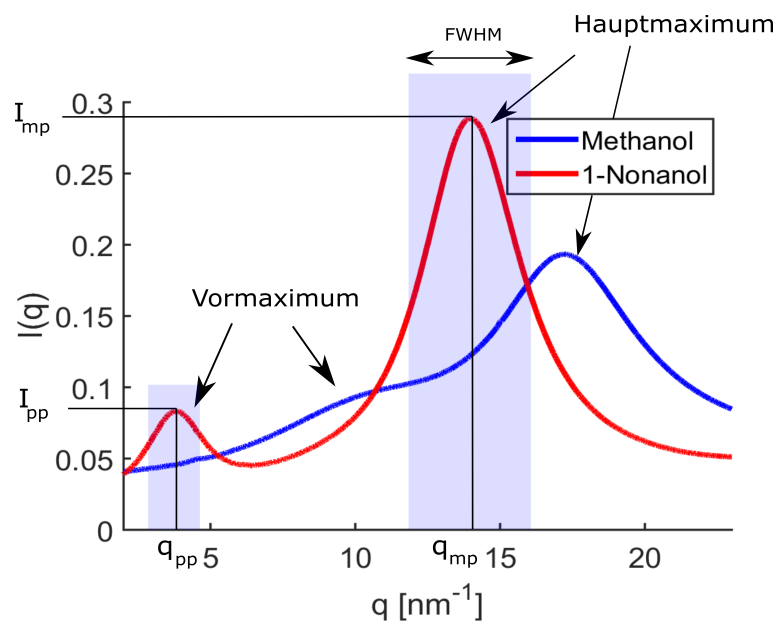


Abbildung 2.2: Aus den XRD-Experimenten erhaltene Diffraktogramme von 1-Nonanol und Methanol und die Darstellung der Analyseparameter (q , I , FWHM).

Merkmal der Diffraktionsdaten von MAs ist das Vor- und Hauptmaximum der Streuintensität $I(q)$ [7, 12, 28]. Das Vormaximum liegt typischerweise im Wellenvektorübertragungsbereich von $q \approx 3 - 10 \text{ nm}^{-1}$. Wie beispielhaft in Abbildung 2.2 an Methanol und 1-Nonanol zu sehen ist, zeigt sich das Hauptmaximum bei größeren q -Werten von 14 bis 20 nm^{-1} . Hierbei kann abhängig vom MA die Position (q), die Breite (engl.: Full Width at Half Maximum, FWHM) und die Intensität (I) der Maxima stark variieren.

Von Pierce et al. im Jahr 1938 wurden diesen Maxima verschiedene Korrelationen zwischen den Kohlenstoffatomen (Hauptmaximum) und den Sauerstoffatomen (Vormaximum) zu-

geordnet [29]. Hierzu wurden MAs untersucht und mit experimentellen Daten der entsprechenden Alkane verglichen. Aus den Ergebnissen ließ sich schließen, dass das Vormaximum auf konstruktive Interferenz zwischen den aus Hydroxy-Gruppen bestehenden Clustern zurückzuführen ist [54] und somit Informationen über ihre Abstände liefert. Die mittleren Abstände (d_{max}) lassen sich über die Position des Maximums (q_{max}), mit $d_{max} = 2\pi/q_{max}$ berechnen. In Abbildung 2.3 sind schematisch Strukturen aus linearen und zyklischen Clustern dargestellt [22]. Des Weiteren können komplexere Strukturen, wie Lassos oder verzweigte lineare Strukturen von den MAs über Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden [22–25]. Bei den Strukturen ragen die hydrophoben Alkylketten nach

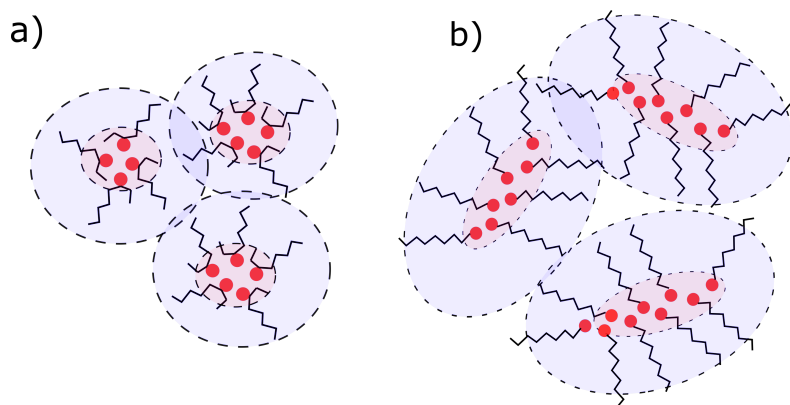


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung einer Struktur aus a) zyklischen Clustern anhand von einem verzweigten Alkohol, b) linearen Clustern eines primären Alkohols. Die rötliche Schattierung markiert den polaren Kern (OH-Gruppen) und die blaue Schattierung kennzeichnet die hydrophobe "Wolke", bestehend aus den Alkylketten.

außen und begrenzen so den Abstand der polaren Hydroxykerne [43]. Dieser polare Kern und die nach außen gerichteten Alkylketten werden als Meta-Objekte bezeichnet. Durch die Veränderung der Position des Vormaximums in Abhängigkeit von z.B. Temperatur oder Druck, lassen sich Korrelationen bestimmen, die Aufschluss über die dominierende Struktur geben können.

2.1.2 Dielektrische Spektroskopie von Monohydroxy Alkoholen

Im gleichen Zeitraum zu den ersten XRD-Experimenten an Alkoholen (20er Jahre) untersuchte Peter Debye die dielektrische Antwort mehrerer MAs, wie 1-Propanol [55], auf ein äußeres Feld. Aus den gewonnenen Daten entwickelte Debye ein Modell, das die Relaxationen supramolekularer Strukturen in Flüssigkeiten beschreibt. Diese Relaxationen zeigen sich in einem dielektrischen Verlustspektrum von MAs in einer zusätzlichen detektierbaren Mode, dem sogenannten Debye-Prozess [56, 57]. Diese laufen langsamer ab als die Relaxation von Monomeren (α -Prozess). Beide Relaxationsmaxima sind in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt.

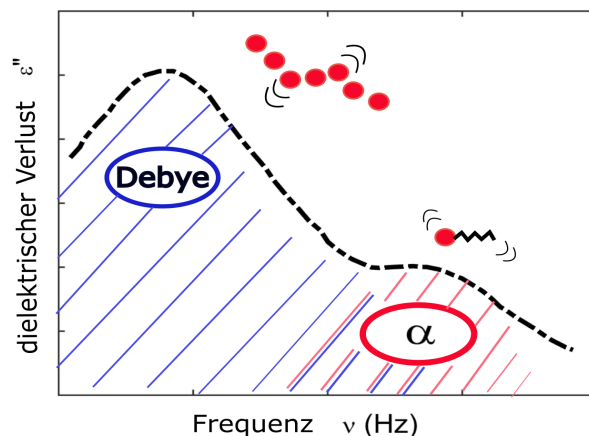


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Maximums des Debye- und α -Prozesses in einem Verlustspektrum.

Das Maximum des Debye-Prozesses wurde zur Untersuchung der Struktur herangezogen und im Hinblick auf verschiedene Einflüsse, wie z.B. Temperatur [45], Druck [58–60] und Konzentration [26, 47, 61] untersucht. Bei den Untersuchungen wurde festgestellt, dass das Maximum des Debye-Prozesses bei manchen Alkoholen eine hohe Intensität aufweist, wohingegen andere Alkohole ein kaum detektierbares Intensitätsmaximum zeigen. Eine Erklärung liefert die Betrachtung der Orientierung supramolekularer Dipole [62]. Das resultierende Dipolmoment einer linearen Anordnung ist größer als bei zyklischen

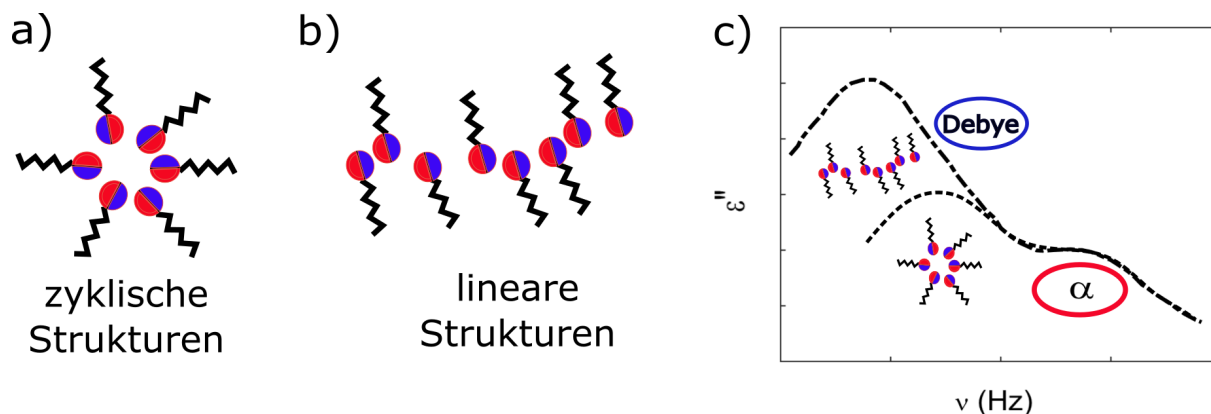


Abbildung 2.5: Illustration eines Clusters mit a) zyklischer und b) linearer Struktur und eine schematische Darstellung des resultierenden Verlustspektrums der beiden Strukturen.

Strukturen. Aus diesem Grund entsteht ein Debye-Maximum mit geringer Intensität bei Flüssigkeiten mit dominierenden zyklischen Strukturen und einer höheren Intensität bei dominanten linearen Anordnungen. Beide Formen sind schematisch in Abbildung 2.5 gezeigt.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurden Alkohole auf ihre Strukturbildung untersucht. Dannhauser [27] fand im Jahr 1939 heraus, dass die dominierende Struktur von MAs stark von der Verzweigung der Kohlenstoffkette (C_nH_{n+1}) abhängt. Eine höhere Abschirmung der Hydroxy-Gruppe durch die Kohlenstoffkette führt zu einer Bevorzugung

zyklischer Strukturen. Hingegen bilden MAs ohne sterische Hinderung der Kohlenstoffketten vermehrt lineare Anordnungen. Häufig wird der Kirkwood Korrelationsfaktor (g_K) [63] verwendet, um eine Bewertung des mikrostrukturellen Clustertyps machen zu können. Dieser Faktor wurde im Jahr 1939 von John G. Kirkwood eingeführt und kann mit den Korrelationsfunktionen der Molekülorientierungen in Beziehung gebracht werden [64].

$$g_K = 1 + \frac{\rho}{3} \int d\vec{r} h^{110}(r) \quad (2.1)$$

Hierbei ist $h^{110}(r)$ definiert über den statistischen Ensemble-Mittelwert der Einheitsvektoren \vec{u}_1, \vec{u}_2 des Dipols zweier Moleküle ($h^{110}(r) \approx \langle \vec{u}_1 \cdot \vec{u}_2 \rangle$). Das Integral nimmt positive Werte an, wenn die Dipole parallel zueinanderstehen und wird negativ, wenn die Dipole antiparallel sind. Somit sinkt der Kirkwood-Faktor unter $g_K < 1$, wenn die Moleküle zyklische Strukturen bilden, und liegt über Eins bei linearen Anordnungen, bei denen die Dipole parallel angeordnet sind. Der Parameter ist somit ein Maß für die Orientierungskorrelation und kann aus der Relaxationsstärke des Maximums des Debye-Prozesses berechnet werden. Mit diesem Faktor lassen sich temperaturabhängige Strukturveränderung [26, 65] verdeutlichen.

2.1.3 Molekulardynamik Simulationen von Monohydroxy Alkoholen

Molekulardynamik Simulationen dienen zur Untersuchung von atomaren und molekularen Mehrteilchensystemen unter Berücksichtigung der Wechselwirkung der Atome und Moleküle. Erste Simulationen der Molekulardynamik wurden im Jahr 1957 von Alder und Wainwright durchgeführt [66]. Hierbei wurde das Verhalten von Flüssigkeiten anhand der Wechselwirkung von harten Kugeln simuliert. Weitere Simulationen folgten [67, 68] und die MD Simulationen wurden durch realistische Potentiale und Kraftfelder [69] verfeinert [70]. Bei der Gegenüberstellung von simulierten Streuintensitäten mit experimentell gewonnenen Daten lassen sich supramolekularen Strukturen von MAs genauer beleuchten. Hierzu kann die Simulation Aufschluss über vorhandene mikrostrukturelle Clustertypen geben. Zur Auswertung dient eine Clusteranalyse, die die Anordnungen im Hinblick auf ihre Struktur klassifiziert. Darüber hinaus gewähren die Ergebnisse der Computersimulation Einblicke in die Zusammensetzung der im Experiment beobachteten Streuintensität. Diese steht im direkten Zusammenhang mit dem Vormaximum im Strukturfaktor, ist jedoch nicht direkt korreliert mit der vorhandenen Mikrostruktur [31, 32]. Aus diesem Grund lässt sich eine Interpretation der experimentellen gemessenen Streuintensität nicht nur auf Basis des Experiments stützen, sondern benötigt weitere Analysen. Die Streuintensität ist proportional zu der Summe aller partiellen Strukturfaktoren (schematisch dargestellt in Abbildung 2.6). Durch die Kreuzkorrelationen unterschiedlicher Atome, können negative

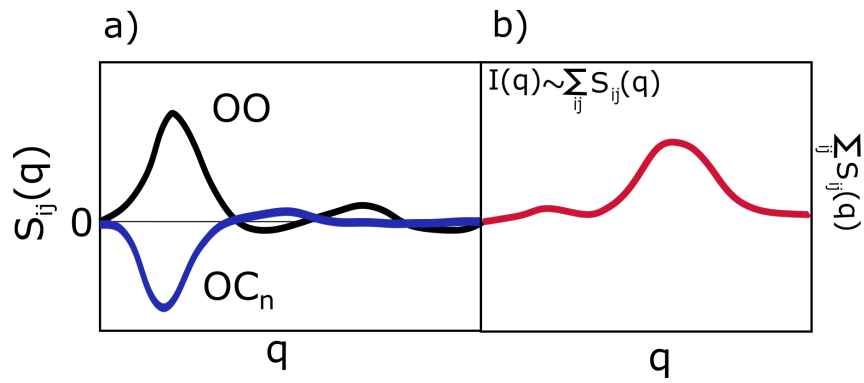


Abbildung 2.6: a) Schematische Darstellung des partiellen Strukturfaktors $S_{ij}(q)$ zweier Atome ij am Beispiel eines Alkohols. Die Kreuzkorrelation $S_{OC_n}(q)$ zeigt einen negativen Beitrag im Bereich des Vormaximums, die Korrelation gleicher Atome $S_{OO}(q)$ zeigt ein deutlich positives Vormaximum. Der resultierenden Strukturfaktor $S(q)$ ist in b) dargestellt.

Maxima im Strukturfaktor entstehen, was zu einer Verringerung/Auslöschung der resultierenden Intensität führen kann [31]. Die MD Simulation kann somit Informationen liefern, die experimentell nicht beobachtet werden können.

2.2 Theoretische Grundlagen der experimentellen Methoden

In dem vorherigen Kapitel wurden wichtige Untersuchungsergebnisse und bisherige Erkenntnisse aus XRD und dielektrischen Spektroskopie Experimenten zusammengefasst, die zu einem besseren Verständnis der supramolekularen Strukturen führen. Dabei ermöglichen Röntgendiffraktionsexperimente eine Aussage über die Nahordnung von Mikrostrukturen von Flüssigkeiten und amorphen Materialien machen zu können. Häufig besteht jedoch die Notwendigkeit, ein Röntgenbeugungsmuster mit Hilfe der MD Simulation zu erzeugen, um die theoretischen und experimentellen Streuintensitäten zur Deutung der XRD Ergebnisse zu vergleichen und über Clusteranalysen eine Aussage über die supramolekularen Strukturen machen zu können. Wohingegen die XRD Ergebnisse mit typischen Abständen in der Flüssigkeit korrelieren, gibt die dielektrische Spektroskopie einen Einblick in die dielektrische Antwort der Flüssigkeit auf ein externes elektrisches Feld. Damit lassen sich Aussagen über die Dipolstärke und Dipolorientierung machen und unter Betrachtung des resultierenden Dipolmoments Rückschlüsse auf die Mikrostruktur ziehen.

In dieser Arbeit wird die Röntgendiffraktion in Zusammenhang mit der MD Simulation und der dielektrischen Spektroskopie genutzt, um die Strukturbildung von MAs genauer zu untersuchen. Zum Verständnis der experimentellen Methoden werden die theoretischen Grundlagen im Folgenden genauer erläutert.

2.2.1 Grundlagen der Röntgenbeugung an ungeordneten Systemen

Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen, die Wellenlängen im Ångstrom-Bereich besitzen. Bei der Röntgenbeugung an Flüssigkeiten oder amorphen Festkörpern trifft ein monochromatischer Röntgenstrahl auf eine Probe und die elastisch gestreute Intensität wird in Abhängigkeit des Streuwinkels detektiert. Im Allgemeinen findet die elastische Streuung von Röntgenphotonen an den Elektronenhüllen der Atome statt. Die Streuintensität hängt somit von der Elektronendichteverteilung des Materials ab.

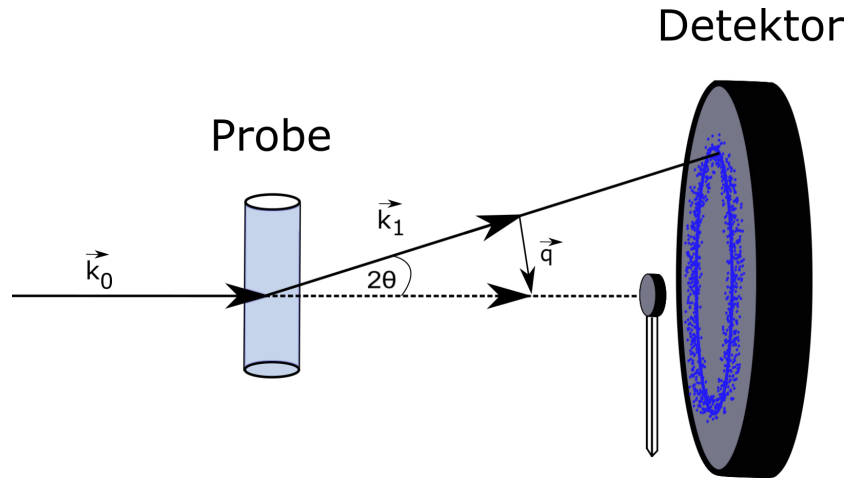


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Streuung von Röntgenstrahlung mit Wellenvektor \vec{k}_0 an einer Probe und die resultierende gestreute Strahlung mit dem Wellenvektor \vec{k}_1 mit dem Wellenvektorübertrag \vec{q} .

Der Aufbau eines Streuexperimentes ist schematisch in der Abbildung 2.7 dargestellt. Der Wellenvektorübertrag \vec{q} lässt sich aus der Differenz des Wellenvektors des einfallenden Strahls \vec{k}_0 und des ausfallenden Strahls \vec{k}_1 bestimmen,

$$\vec{q} = \vec{k}_0 - \vec{k}_1 \quad (2.2)$$

wobei bei der elastischen Streuung $|\vec{k}_0| = |\vec{k}_1| = \frac{2\pi}{\lambda}$ mit der Wellenlänge λ gilt. Dadurch ergibt sich folgende Gleichung 2.3 für den Wellenvektorübertrag mit dem Streuwinkel 2θ .

$$|\vec{q}| = 2k \sin(\theta) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (2.3)$$

Mit Hilfe der Röntgendiffraktion lassen sich räumliche Strukturen von unterschiedlichsten Probensystemen auf Ångström Größenordnungen untersuchen. Diese Messmethode kann abhängig vom Probensystem über Bindungslängen, Winkel, lokale Korrelation und lang- und kurzreichweitige Ordnungen Aufschluss geben. Erste Messungen fanden im Jahre 1913 an kristallinen Festkörpern statt. Die periodische Struktur der kristallinen Probe [71] wird als Fernordnung bezeichnet. Flüssigkeiten und amorphe Festkörper besitzen im Gegensatz nur eine Nahordnung. Wenn Proben eine Fernordnung besitzen, entstehen scharfe Maxima, die sogenannten Bragg-Reflexe, wohingegen Flüssigkeiten/amorphe Proben breitere Beugungsmaxima aufweisen. Auf Grund dieser Nahordnung wird eine radiale Verteilungsfunktion $g(r)$ zur Beschreibung der Struktur eingeführt. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein anderes Atom in einem Kugelsegment mit Radius r und einer Dicke dr um ein Ursprungsatom aufzufinden. Die radiale Dichte (Gleichung 2.4) ist wie folgt definiert:

$$\rho(r) = \frac{N(r)}{4\pi r^2 dr} \quad (2.4)$$

Hierbei ist N die Anzahl der Atome im Kreissegment und $4\pi r^2 dr$ ist dessen Flächeninhalt. Die radiale Verteilungsfunktion ist definiert über

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_{at}} \quad (2.5)$$

mit ρ_{at} als flächenbezogene mittlere Anzahldichte. In Abbildung 2.8 ist der Unterschied

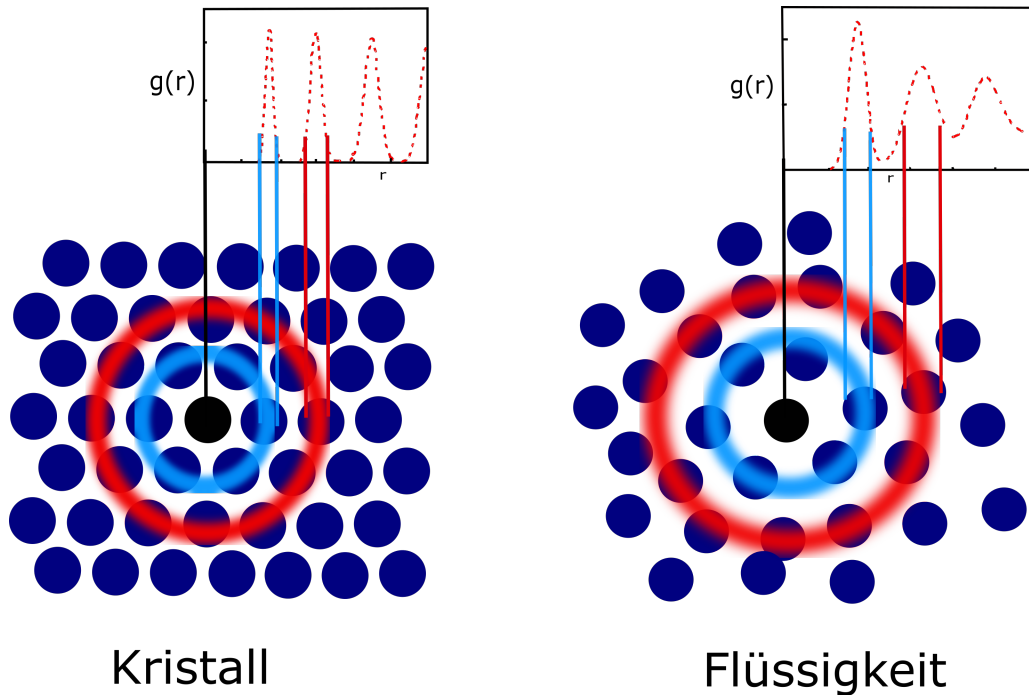


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung einer radialen Verteilungsfunktion eines Kristalls (links) und einer Flüssigkeit (rechts).

zwischen einer radialen Verteilungsfunktion eines kristallinen Festkörpers und einer Flüssigkeit schematisch dargestellt. Bei Kristallen bildet die radiale Verteilungsfunktion scharfe Maxima. Bei Flüssigkeiten zeigen sich breite Oszillationen, die mit größer werdendem Radius abflachen.

Um die radiale Verteilungsfunktion in Relation mit der Streuintensität zu bringen, werden im Folgenden die Intensität I und der Strukturfaktor $S(q)$ eines monoatomaren Systems definiert. Die Intensitätsverteilung eines gestreuten Strahls an einem Ensemble aus gleichen Atomen ist die Überlagerung von Teilwellen, die von jedem Atom ausgehen. Die Intensität I kann über Gleichung 2.6 [72] definiert werden.

$$I(\vec{q}) = f(\vec{q})^2 \sum_n \sum_m e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}_m)} \quad (2.6)$$

Dabei ist der Atomformfaktor $f(q)$ die Fouriertransformierte der Elektronendichteverteilung des Streuatoms mit dem freien Elektronenradius r_e .

$$f(\vec{q}) \approx r_e \int \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3r \quad (2.7)$$

Mit Einbezug der Gleichung 2.6 und der Abspaltung der Summe mit gleichen Indizes $n = m$, ergibt sich die Gleichung

$$I(\vec{q}) = Nf(\vec{q})^2 + f(\vec{q})^2 \sum_n \sum_{m \neq n} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}_n - \vec{r}_m)}. \quad (2.8)$$

Dabei beschreibt $Nf(\vec{q})^2$ die Streuung eines einzelnen Atoms ohne Interferenzeffekte. Im nächsten Schritt wird die Summe $\sum_{m \neq n}$ durch ein Volumenintegral ersetzt. Dabei ist $\rho(\vec{r}_{nm})$ definiert als die Dichte im Volumenelement dV_m an der Position $(\vec{r}_n - \vec{r}_m)$ im Bezug zum Referenzatom \vec{r}_n .

$$I(\vec{q}) = Nf(\vec{q})^2 + f(\vec{q})^2 \sum_n \int \rho_n(\vec{r}_{nm}) e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}_n - \vec{r}_m)} dV_m \quad (2.9)$$

Zusätzlich wird ein Term subtrahiert und addiert, der proportional zur mittleren Anzahl-dichte ρ_{at} ist. Der Ausdruck für die gestreute Intensität nimmt dann die Form an:

$$I(\vec{q}) = Nf(\vec{q})^2 + f(\vec{q})^2 \sum_n \int_V (\rho_n(\vec{r}_{nm}) - \rho_{at}) e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}_n - \vec{r}_m)} dV_m \quad (2.10)$$

$$+ f(\vec{q})^2 \rho_{at} \sum_n \int_V e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}_n - \vec{r}_m)} dV_m \quad (2.11)$$

Der erste Teil der Gleichung ist sensitiv auf die Nahordnung und enthält strukturelle Informationen, die für interatomare Abstände relevant sind. Der letzte Teil hingegen trägt nur zur Streuintensität für $\vec{q} \rightarrow 0$ bei, das entspricht großen Abständen im Realraum. Somit liefert dieser Teil der Gleichung nur Informationen über die Größe und Morphologie von großflächigen Strukturen und kann zur Beschreibung des vorliegenden Systems vernachlässigt werden.

Eine Mittelung über alle Atome des Systems Atome führt zu $\rho_n(\vec{r}_{nm}) \rightarrow \rho(\vec{r})$. Wird zusätzlich davon ausgegangen, dass das Material isotrop ist, d.h. die Dichte ist richtungsunabhängig, dann lässt sich $\rho(\vec{r})$ als $\rho(r)$ schreiben mit r als Länge des Vektors. Dadurch kann das Skalarprodukt $\vec{q} \cdot \vec{r}$ als $\vec{q} \cdot \vec{r} = q \cdot r \cos(\theta)$ ausgedrückt werden und die Integration über das Kugelvolumen kann durch sphärischen Polarkoordinaten berechnet werden. Nach Umformung lässt sich nun eine allgemeine Darstellung der Intensität eines an einem monoatomaren System gestreuten Röntgenstrahls definieren.

$$I(q) = Nf(q)^2 + Nf(q)^2 \int_0^\infty (\rho(r) - \rho_{at}) \cdot 4\pi r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (2.12)$$

Daraus lässt sich mit $S(q) = \frac{I(q)}{Nf(q)^2}$ der Strukturfaktor $S(q)$ berechnen.

$$S(q) = \frac{I(q)}{Nf(q)^2} = 1 + \frac{4\pi}{q} \int_0^\infty r[\rho(r) - \rho_{at}]\sin(qr)dr \quad (2.13)$$

Bei großen q -Werten $\rightarrow \infty$ geht $S(q)$ gegen 1 ($\lim_{q \rightarrow \infty} \frac{1}{q} = 0$). Bei kleinem q ($q \rightarrow 0$) wird der Term auf der rechten Seite proportional zu $[\rho(r) - \rho_{at}]$, da $\sin(qr)/q$ bei $q \rightarrow 0$ sich r annähert. In Kombination mit Gleichung 2.5 ergibt sich die radiale Verteilungsfunktion. Diese ist schließlich die Fourier-Sinustransformation des mit q multiplizierten Strukturfaktors.

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_{at}} \int_0^\infty q[S(q) - 1]\sin(qr)dq \quad (2.14)$$

Betrachtet man nicht nur monoatomare Systeme, sondern Systeme aus verschiedenen Atomen i und j , müssen die Gleichungen angepasst werden. Die Intensität ist dann proportional zu der Summe aller Strukturfaktoren [31]. Dabei wird die Dichte ρ definiert über $\rho = N/V$, wobei N die Anzahl der Moleküle im Volumen V ist.

$$I(q) = r_e \rho \sum_{ij} f_i(q) f_j(q) S_{ij}^{(T)}(q) \quad (2.15)$$

Hierbei beinhaltet der partielle Strukturfaktor den intramolekulare Atom-Atom-Strukturfaktor $w_{ij}(q)$ und ist definiert durch:

$$S_{ij}^{(T)}(q) = w_{ij}(q) + \rho \int d\vec{r} [g_{ij}(r) - 1] e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (2.16)$$

Der intramolekulare Atom-Atom-Strukturfaktor $w_{ij}(q)$ kann bei kleineren Molekülen mit der Besselfunktion 0ter-Ordnung approximiert werden [73]

$$w_{ij}(q) = j_0(kd_{ij}), \quad (2.17)$$

wobei $d_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ der interatomare Abstand zwischen zwei Atomen ij desselben Moleküls darstellt.

2.2.2 Grundlagen der dielektrischen Spektroskopie

Um die indirekte strukturelle Information von MAs über die dynamische Antwort in einem elektrischen Feld zu erhalten, wurde dieses System mit der Methode der dielektrischen Spektroskopie untersucht. Diese ermöglicht eine Untersuchung der Dipolorientierung als auch von Ladungstransport und Polarisierungseffekten. Hierbei wird die dielektrische Antwort einer Probe durch ihre Wirkung auf ein von außen angelegtes Feld gemessen. Diese Größen sind über die Permittivität (auch Dielektrizitätskonstante) ϵ verknüpft. Die Herleitung der mathematischen Beschreibung wird basierend auf der Referenz [74] genauer erläutert. Unter Anwendung der Maxwell-Gleichung lassen sich das elektrische Feld \vec{E} und die dielektrische Verschiebung \vec{D} über die Dielektrizitätskonstanten des Vakuums ϵ_0 ($\epsilon_0=8,85 \cdot 10^{-12} \text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$) und die komplexe Dielektrizitätskonstante ϵ miteinander verbinden

$$\vec{D} = \vec{E} \epsilon_0 \epsilon. \quad (2.18)$$

Im Vakuum verändert sich die dielektrische Verschiebung zu $\vec{D}_0 = \vec{E} \epsilon_0$. Die Differenz von D und D_0 ist die Gesamtpolarisation P des Mediums. Diese lässt sich mit der dielektrischen Suszeptibilität $\mathcal{X} = \epsilon - 1$ unter Einfluss eines externen Feldes, durch Gleichung 2.19 ausdrücken.

$$\vec{P} = \vec{D} - \vec{D}_0 = (\epsilon - 1) \epsilon_0 \vec{E} = \mathcal{X} \epsilon_0 \vec{E} \quad (2.19)$$

Wird ein Material (Dielektrikum) in ein externes Feld gebracht, versuchen sich die Dipole des Dielektrikums in Richtung des Feldes auszurichten, sodass ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Dieser Effekt wird als dielektrische Relaxation bezeichnet.

Bei einem sich schnell ändernden elektrischen Feld ($\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \exp(-i\omega t)$) muss die Gleichung 2.18 in Abhängigkeit der zeitlichen Veränderung des Wechselfeldes und der Permittivität gebracht werden. Es gilt:

$$\vec{D}(t) = \vec{E}(t) \epsilon_0 \epsilon^*(\omega) \quad \text{mit } \omega = 2\pi\nu \quad (2.20)$$

und der komplexen frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstante

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega). \quad (2.21)$$

Der Realteil $\epsilon'(\omega)$ ist ein Maß für die eingebrachte gespeicherte Energie während der Imaginärteil $\epsilon''(\omega)$ auch als dielektrischer Verlust bezeichnet wird. Er gibt die absorbierte Energie, die in Wärme umgewandelt wird, an.

Zur Berechnung der Zeit- bzw. der Frequenzabhängigkeit der Polarisierung, wird ange-

nommen, dass die Rückstellkraft umso größer ist, je weiter die Dipole vom angestrebten Gleichgewicht entfernt sind [75]

$$\frac{d\vec{P}(t)}{dt} = \frac{\vec{P}_s - \vec{P}(t)}{\tau}. \quad (2.22)$$

Hierbei ist τ die Relaxationskonstante, welche die Reorientierungszeit der Dipole angibt und \vec{P}_s die Grenzpolarisation.

Die Differenzialgleichung 2.22 lässt sich mit folgendem Ansatz lösen $\vec{P}(t) = \vec{P}_\infty + (\vec{P}_s - \vec{P}_\infty) \cdot (1 - e^{-t/\tau})$. Hierbei ist P_∞ die instantane Polarisation. Wird nun Gleichung 2.19 mit $\mathcal{X} = \epsilon - 1$ eingesetzt, ergibt sich:

$$\epsilon(t) = \epsilon_\infty + \Delta\epsilon(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}). \quad (2.23)$$

Hier ist $\Delta\epsilon$ definiert als Gleichung 2.24

$$\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty. \quad (2.24)$$

Dabei beschreibt ϵ_s den stationären Fall, der sich bei $t \rightarrow \infty$ einstellt und ϵ_∞ die instantane Permittivität bei $t \rightarrow 0$.

Mit einer Fouriertransformation der Gleichung 2.23 erhält man die frequenzabhängige Lösung

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + i\omega\tau}. \quad (2.25)$$

Diese Lösung lässt sich in einen Real- und Imaginärteil aufteilen

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.26)$$

$$\epsilon'' = \frac{\Delta\epsilon\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (2.27)$$

In Abbildung 2.9 sind diese analytischen Funktionen als schwarze Linie dargestellt. Der Realteil zeigt einen Stufenverlauf. Bei $\omega \rightarrow 0$ können alle Dipole dem Wechselfeld folgen und es stellt sich die statische Permittivität ϵ_s ein. Der Verlustanteil zeigt hier eine Proportionalität zu ω . Bei höherer Frequenz können die Dipole dem Feld nicht mehr folgen und die Permittivität nähert sich ϵ_∞ . Hier verhält sich der Verlustanteil proportional zu ω^{-1} . Dadurch zeigt der Verlustanteil ein Maximum, bei dem die Orientierungspolarisation ebenfalls ein Maximum aufweist. Die Fläche unterhalb der Kurve des Imaginärteils entspricht der Stufenhöhe im Realteil und gibt die Stärke der Relaxation an. Der Wendepunkt in der Stufenfunktion ist identisch mit dem Maximum des Imaginärteils. Diese analytischen Funktionen lassen sich mit der Kramers-Kronig-Relation ineinander über-

führen.

Bei realen Systemen sind diese Graphen nicht zwingenderweise symmetrisch. Ursache

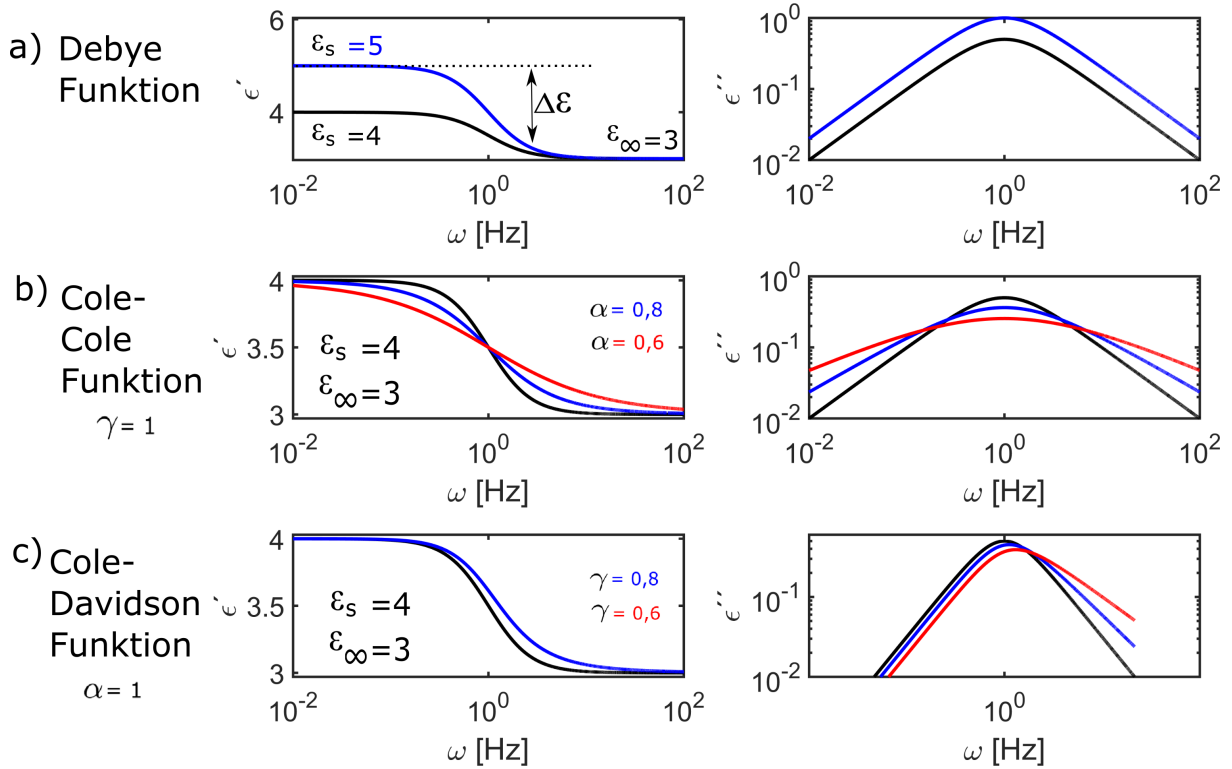


Abbildung 2.9: Darstellung des Real- und Imaginärteils der Debye Funktion nach Gleichung 2.26 und 2.27, b) der Cole-Cole und c) der Cole-Davidson Funktion für verschiedene Parameter α und γ , die im weiteren Verlauf genauer erläutert werden.

dafür ist die Verteilungsfunktion der Dipole in der Probe. Sie bewegen sich mit unterschiedlichen Relaxationszeiten. Ein Grund dafür sind die ortsabhängigen Dichtefluktuationen. Deshalb muss das beschriebene Debye-Modell mit einer Zeitabhängigkeit erweitert werden. Daraus definiert sich die Permittivität mit dem Faktor $g(\tau)$, der die Verteilung von Relaxationszeiten angibt und der Relaxationszeit τ_k wie in Gleichung

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \Delta\epsilon \int \frac{g(\tau)}{1 + i\omega\tau_k} d\tau \quad \text{mit} \quad \int g(\tau) d\tau = 1. \quad (2.28)$$

Diese Gleichung 2.28 lässt sich mit empirischen Funktionen darstellen. Eine häufig verwendete Funktion ist die Havriliak-Negami (HN)-Funktion [76].

$$\epsilon_{HN}^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^\alpha)^\gamma} \quad 0 < \alpha, \gamma \leq 1 \quad (2.29)$$

Mit den Parametern α und γ lässt sich das asymmetrische Verhalten im realen System beschreiben. Der Einfluss der Parameter ist deutlich in Abbildung 2.9 zu erkennen. Es wird unterschieden in den Debye Fall mit $\alpha = \gamma = 1$, in die symmetrische Cole-Cole Funktion mit $\gamma = 1$ und in die Cole-Davidson Funktion mit $\alpha = 1$ [74].

Im Allgemeinen sehen Imaginär- und Realteil der HN-Funktion wie folgt aus:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon \cos(\gamma\Psi)}{(1 + 2(\omega\tau_{HN})^\alpha \sin(\frac{1}{2}\pi(1 - \alpha)) + ((\omega\tau_{HN})^{2\alpha})^{\frac{1}{2}})} \quad (2.30)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\Delta\epsilon \sin(\gamma\Psi)}{(1 + 2(\omega\tau_{HN})^\alpha \sin(\frac{1}{2}\pi(1 - \alpha)) + ((\omega\tau_{HN})^{2\alpha})^{\frac{1}{2}})} \quad (2.31)$$

$$\Psi = \arctan\left(\frac{(\omega\tau_{HN})^\alpha \cos(\frac{1}{2}\pi(1 - \alpha))}{1 + (\omega\tau_{HN})^\alpha \sin(\frac{1}{2}\pi(1 - \alpha))}\right) \quad (2.32)$$

Diese Gleichungen lassen sich im Falle der MAs auch auf das Debye-Maximum und den α -Prozess anwenden um die jeweiligen Parameter $\Delta\epsilon$, ϵ_s , ϵ_∞ und τ_{HN} der Relaxationen zu bestimmen. Mit den so gewonnenen Kenngrößen des Debye-Prozesses, lässt sich eine Aussage über das resultierende Dipolmoment und die Dipolorientierung treffen. Für das Letztere wird der Kirkwood-Faktor (g_K) [63] betrachtet, der die Korrelationsfunktionen aller Dipolausrichtungen in der Probe beschreibt. Bilden diese Dipole eine zyklische Überstrukturen, entsteht ein kleineres Gesamtdipolmoment und die Dipole sind antiparallel zueinander ausgerichtet. Im Gegensatz dazu besitzen lineare Anordnungen ein größeres resultierendes Dipolmoment, da die Dipole parallel ausgerichtet sind [77]. Die mathematische Darstellung des Faktors ist in der Kirkwood-Fröhlich-Gleichung [63] festgehalten

$$g_K = \frac{9k_B T \epsilon_0 M (\epsilon_s - \epsilon_\infty)(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{N_A \rho \mu^2 \epsilon_s (\epsilon_\infty + 2)^2}. \quad (2.33)$$

In der Gleichung ist M die molare Masse, k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, N_A die Avogadro-Konstante und μ das permanente Dipolmoment der Substanz. Im Allgemeinen deutet der Kirkwood-Faktor g_K bei $g_K < 1$ auf eine antiparallele Anordnung der Dipole und bei $g_K > 1$ auf eine parallele Ausrichtung hin. Bei Mischungen von zwei Stoffen wird unter Einbezug des Molanteils X_i die Berechnung des Kirkwood-Faktors wie folgt definiert [78]:

$$g_K = \frac{9k_B T \epsilon_0}{N_A} \left(\frac{M_1}{\mu_1^2 \rho_1} X_1 + \frac{M_2}{\mu_2^2 \rho_2} X_2 \right) \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{\epsilon_s (\epsilon_\infty + 2)^2}. \quad (2.34)$$

Somit lässt sich mit Betrachtung der Veränderung des relativen Dipolmoments eine indirekte Aussage über die vorhandene Mikrostruktur machen.

3 Experimenteller Aufbau und Datenanalyse

Alle elastischen Streuexperimente dieser Arbeit wurden unter Verwendung von harter Röntgenstrahlung an den Strahllinien BL9 und BL2 der Synchrotronstrahlungsquelle DELTA durchgeführt. Ein genauer Aufbau der Strahllinie BL9 ist in Kapitel 9.8 beschrieben. Die Photonenenergie an der Strahllinie kann über einen weiten Energiebereich mit Hilfe eines Doppelkristall Monochromators (BL9) oder eines Multilayer Monochromators (BL2) eingestellt werden. Die der Arbeit zugrunde liegenden temperaturabhängigen und druckabhängigen Diffraktions-Experimente wurden mit variablen Energien zwischen 13 keV bis zu 27 keV durchgeführt. Im Folgenden werden die Versuchsaufbauten genauer erläutert.

3.1 Beschreibung der Strahllinien BL 9 und BL 2

Ein Teil der XRD Messungen wurden an der Strahllinie BL 9 durchgeführt. Ein supra-leitender asymmetrischer Wiggler mit kritischer Energie von 7,9 keV ¹ versorgt die BL 9 mit hochenergetischer Röntgenstrahlung im Ångstrom-Bereich und einem Photonenfluss von ca. $5 \cdot 10^7 \frac{\text{photons}}{\text{s mm}^2 \text{mA}}$ [79]. Über einen Si(311)-Doppelkristallmonochromator lässt sich die Synchrotronstrahlung monochromatisieren und es lassen sich Energien von 4 keV bis zu 30 keV einstellen [80]. Der monochromatisierte Röntgenstrahl kann mit Hilfe von zusätzlichen Blenden auf die gewünschte Größe reduziert werden, bevor er auf die Probe trifft. In den meisten Experimenten wurde hier eine Größe von 1x1 mm² gewählt.

Weitere Diffraktionsmessungen wurden an der Strahllinie BL2 durchgeführt. Die Strahllinie wird nicht wie BL9 von einem Wiggler gespeist, sondern von einem Dipolmagneten. Die Strahlung eines solchen Dipolmagneten besitzt eine kritische Photonenenergie von 2,1 keV. Der polychromatische Strahl wird durch einen Aluminiumfilter gehärtet, um den niederenergetischen Teil der Strahlung zu eliminieren. Auf Grund des geringeren Photo-

¹Im Oktober 2020 wurde der asymmetrische Wiggler durch einen neuen 7T-Wiggler mit einer kritischen Energie von 10,47 keV ersetzt.

nenflusses wird hier nicht ein Doppelkristall Monochromator benutzt, sondern ein Multilayer Monochromator aus Borcarbid und Palladium. Die Energie wurde auf 10,87 keV eingestellt. Auch hier kann der Strahl von zusätzlichen Blenden in der Größe begrenzt werden. Bei den Experimenten lag die Strahlgröße bei $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$.

3.2 Probenumgebung für temperaturabhängige Diffraktions-Messungen

Der XRD-Aufbau besteht aus der Probehaltung, einem Detektor (Mar345 -Flächendetektor) und einer Einheit zur Regulierung der Temperatur der Probe (Cryostream Cooler). Die

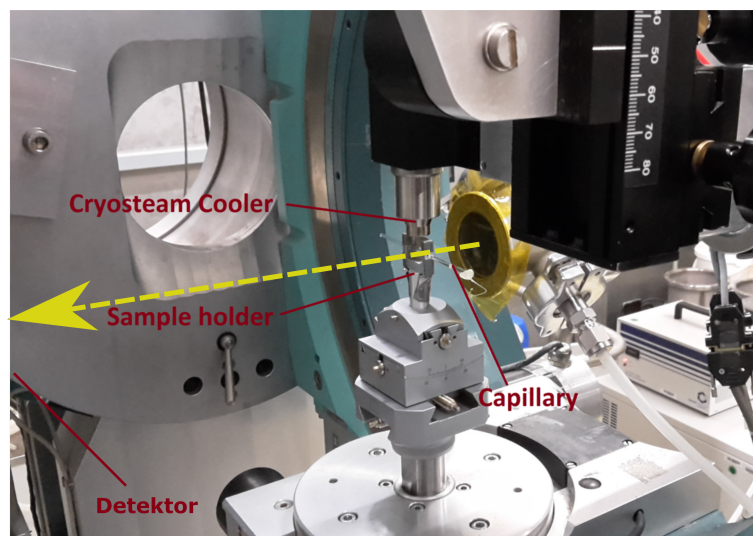


Abbildung 3.1: Aufbau der XRD-Experimente an der BL 9 am DELTA.

Probe befindet sich bei den temperaturabhängigen Messungen in einer aus Borosilikatglas bestehenden Kapillare. Der Innendurchmesser dieser Kapillare variiert von 1 mm bis zu 3,5 mm bei einer Wandstärke von 0,01 mm. Gehalten wird sie in einem U-förmigen Probenhalter, welcher mit einer Bleiabschirmung ummantelt wurde, um Streustrahlungen zu reduzieren. Direkt über der Probe befindet sich ein 700 Series Cryostream Cooler (Firma Oxford), der die Probe auf gewünschter Temperatur hält. Mit Hilfe eines konstanten Stickstoffflusses lassen sich Proben Temperaturen von 80 bis 400 K erreichen. Der Stickstoff wird auf die gewünschte Temperatur gebracht und dann als Gas auf die Probe geleitet. Der Stickstofffluss liegt bei normalem Betrieb bei circa 5 l/min. Der maximale Abstand zwischen Probe und Düsenöffnung sollte 1 cm nicht überschreiten, um eine möglichst geringe Temperaturabweichung zwischen angezeigter Solltemperatur und Isttemperatur der Probe zu gewährleisten. Für eine größere Temperaturgenauigkeit wurde mit Hilfe eines Pt100-Elements die Isttemperatur in der Flüssigkeit gemessen und mit der Solltemperatur

Tabelle 3.1: Übersicht der Probensysteme und Parameter zur Probenumgebung.

Probensystem	Strahllinie	Energie [keV]	Detektor- abstand [mm]	Normierungs- bereich [nm ⁻¹]
Lineare Monohydroxy Alkohole				
Lineare Alkohole	BL 2	10,87	351	2-23
Lineare Alkohole	BL 9	13	337	2-23
Temperaturabhängige Messungen n-Octanole				
1-, 2-Octanol	BL 9	13	337	2-23
1-, 3-, 4-Octanol	BL 9	20	438	2-23
2-, 4-Octanol	BL 9	27	537	2-23
Untersuchung von n-Octanol/Wasser Mischungen				
n-Octanol/Wasser	BL 2	10,87	351	2-23
Temperaturabhängige Messungen von (2E1H)_x(4M3H)_{1-x}-Mischungen				
2E1H, 4M3H, x=0,55,0,75,0,65	BL 9	20	451	2-23
2E1H, 4M3H, x=0,15,0,20,0,25,0,35	BL 9	25	351	2-23
x=0,85,0,45,0,65	BL 9	20	463	2-23
x=0,05,0,10,0,15	BL 9	25	537	2-23
Untersuchung von (Alkohol)_x(Halogenid)_{1-x}-Mischungen				
Bromobutan/Butanol	BL 9	10	896	3-9
2E1H/2E1Cl	BL 9	10	896	3-9
2E1H/2E1Br	BL 9	10	896	3-9

verglichen. Die Messungen zur Temperaturkalibrierung befindet sich im Anhang 9.1 und wurde auf die temperaturabhängigen Messungen angewendet.

Die Entstehung von Eis auf Grund der Luftfeuchtigkeit an der Kapillaren ist ein häufig auftretendes Problem bei tiefen Temperaturen. Die kristalline Struktur des Eises verursacht unerwünschte Bragg-Reflexe mit hohen Intensitäten, welche zum einen die Messungen verfälschen und zum anderen den Detektor überbelichten können. Für eine eisfreie Messung bei tiefen Temperaturen, benötigt der Stickstofffluss einen Hüllgasstrahl (trockene Luft oder Stickstoff), wenn er aus der Düse tritt, um die Luftfeuchtigkeit von der Probe fernzuhalten. Mit diesem Verfahren wird die Eisbildung weitestgehend verhindert.

Die auf die Probe treffenden Röntgenstrahlen werden gestreut und gelangen auf den Mar345-Flächendetektor. Der Detektor besitzt eine Pixelgröße von 100 x 100 μm^2 . Der Abstand zwischen Probe und Detektor wurde zwischen 300 mm bis 550 mm variiert. Eine Übersicht der Probensysteme und ihre Parameter der Probenumgebung befinden sich in Tabelle 3.1. Die Belichtungszeit für ein Diffraktogramm während der Experimente beträgt ca. 5-10 Minuten. Für die Kalibrierung der Messdaten wird ein Referenzmaterial mit bekannten Bragg-Reflexen benötigt. Dazu bietet sich Silizium oder Lanthanhexaborid (LaB₆) an. Um die Röntgenabsorption dieser Materialien zu reduzieren, kann LaB₆ bzw. Silizium mit Stärke im Mischungsverhältnis 1:10 verdünnt werden. Stärke besitzt keine Reflexe, sondern zeigt sich in einer kontinuierlichen Erhöhung der gemessenen Intensität.

Das Signal lässt sich somit gut von dem Kalibrierungssignal separieren [81].

3.3 Probenumgebung für druckabhängige Diffraktions-Messungen

Die Hochdruckexperimente wurden mit einer Hochdruck-Zelle für Kleinwinkelstreuexperimente [82] durchgeführt. Die Zelle ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Das druckübertragene Medium, hier Wasser, kann einen maximalen Druck von 5 kbar auf die Probenflüssigkeit übertragen. Die Zelle besteht aus hochfestem Edelstahl mit einer 1,8 mm breiten Aussparung in der Mitte, die Platz für den Probenhalter lässt. Die Probe wird mit Kaptonfolie vom druckübertragenden Medium getrennt. Bei diesem Aufbau wird keine weitere Membran benötigt, um den Druck zu übertragen, da die Kaptonfenster im Vergleich zur Dicke des Probenhalters groß sind. Das Probenvolumen im Inneren des Probenhalters beträgt ca. $40 \mu\text{L}$ und wird mit einer Teflonschraube versiegelt.

Es führen insgesamt fünf Bohrungen in das Innere der Zelle. Drei Öffnungen im äußeren

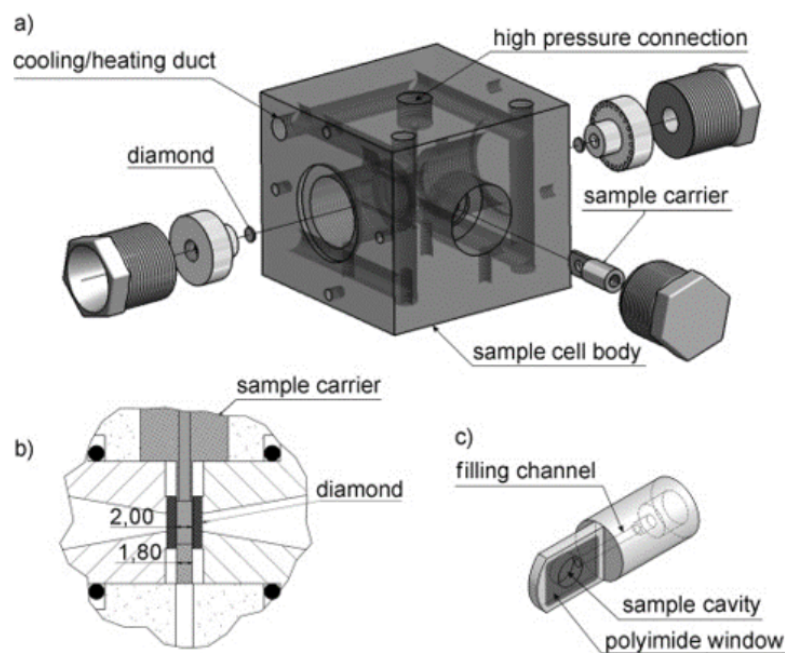


Abbildung 3.2: a) Schematische Darstellung der Hochdruck-SAXS-Zelle. b) Schematische Darstellung des Inneren der Zelle. c) Darstellung des Probenhalters. Übernommen mit Genehmigung von [82]. Copyright © 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Gehäuse ermöglichen die Einfuhr des Probenhalters, die Zufuhr des Druckmediums und die Druckmessung. Zwei weitere 2 mm breite Öffnungen bilden die Ein- und Auslassöffnungen für den einfallenden und gestreuten Röntgenstrahl. Diese sind mit Diamantfenstern

[83] mit einer Dicke von 2 mm verschlossen. Sie sind für den Röntgenstrahl transparent und können großen Druckunterschieden standhalten. Darüber hinaus verläuft ein Rohrsystem durch die Hochdruckzelle, das nicht mit dem Probenbereich verbunden ist. Mit diesem lässt sich durch Zirkulation einer Flüssigkeit eine konstante Temperatur der Hochdruckzelle einstellen. Diese wurde bei den druckabhängigen Messungen an BL 9 auf einer Temperatur von 6°C gehalten. Bei einer Energie von 10 keV und einem Abstand von 325 mm und 332 mm von Probe und Detektor, konnte der q -Bereich des Vormaximums in einem Druckbereich von 1 bar- 3500 bar untersucht werden. Eine Übersicht der Messparameter ist in Tabelle 3.2 gezeigt.

Tabelle 3.2: Übersicht der Probensysteme und Parameter zur druckabhängigen Probenumgebung.

Probensystem	Strahllinie	Energie [keV]	Detektorabstand [mm]	Normierungsbereich [nm^{-1}]
Druckabhängige Messungen von $(2\text{E1H})_x(4\text{M3H})_{1-x}$-Mischungen				
2E1H,4M3H	BL 9	10	325	5-8
$x=0,15, 0,20, 0,55, 0,65, 0,85$	BL 9	10	332	5-8

3.4 Probenumgebung der dielektrischen Spektroskopie

Die dielektrischen Messungen² wurden mit einem Alpha-Analysator von Novocontrol, ergänzt durch einem Quatro-Temperaturmessgerät, durchgeführt. Die Probe befindet sich während der Messung in einem Kondensator mit einer Leerkapazität C_0 . Zur Bestimmung der frequenzabhängigen Permittivität wird die Impedanz Z der Probe ermittelt. Diese ist umgekehrt proportional zur Permittivität ($\epsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega)C_0}$). Die Temperatur wird über einen Stickstoffstrom und ein Heizelement geregelt. Dabei ermöglicht die Temperiereinheit eine Genauigkeit von bis zu 0,1 K in einem Bereich von ca. 100 K bis 650 K. Bei konstanter Temperatur wird eine sinusförmige Wechselspannung $U(t) = U_0 \sin(\omega t)$ mit einer Amplitude von $U_0 = 1 \text{ V}$ an die Kondensatorelektrode angelegt. Die Impedanz lässt sich dann über $Z^*(\omega) = U^*(\omega)/I^*(\omega)$ ermitteln und wird mit der Software WinDeta in die Permittivität umgerechnet.

Zur Bestimmung der dielektrischen Spektren im Bereich von 1 bis mehreren 100 MHz wurde ein Analysator E4991A von der Firma Agilent eingesetzt. Hierbei wird die Probe am Ende einer Koaxialleitung platziert. Die Impedanz der Probe z^* hängt dann mit dem Reflexionskoeffizienten Γ einer verlustfreien Leitung zusammen ($z^* = z_0 \cdot \frac{1-\Gamma^*(\omega)}{1+\Gamma^*(\omega)}$). Mit

²Die Messungen wurden von Peter Bierwirth und Philipp Münzner (Fakultät Physik, TU Dortmund, Deutschland) durchgeführt und im Rahmen dieser Arbeit ausgewertet und analysiert.

der Impedanz der Probe lässt sich ebenfalls die Permittivität ermitteln. Die Daten der Hochfrequenz-Messzelle [84] wurden mit den Referenzmessungen abgeglichen, die für die gleichen Alkohole bei Frequenzen unter 1 MHz mit Hilfe des Alpha- Analysators erhalten wurden.

3.5 Analyse der temperaturabhängigen Diffraktions-Daten

In diesem Kapitel wird die Auswertung der Messdaten beschrieben. Die an den Messplätzen aufgenommenen Diffraktionsbilder wurden mit dem Programm Fit2D [85] bearbeitet. Die Daten des zuvor aufgenommenen Kalibrierungsmaterials werden benötigt, um den genauen Abstand von Detektor und Probe zu ermitteln und eventuelle Neigung/Kippung des Detektors zu berücksichtigen. In Abbildung 3.3 sind die aufgenommenen Detektorbil-

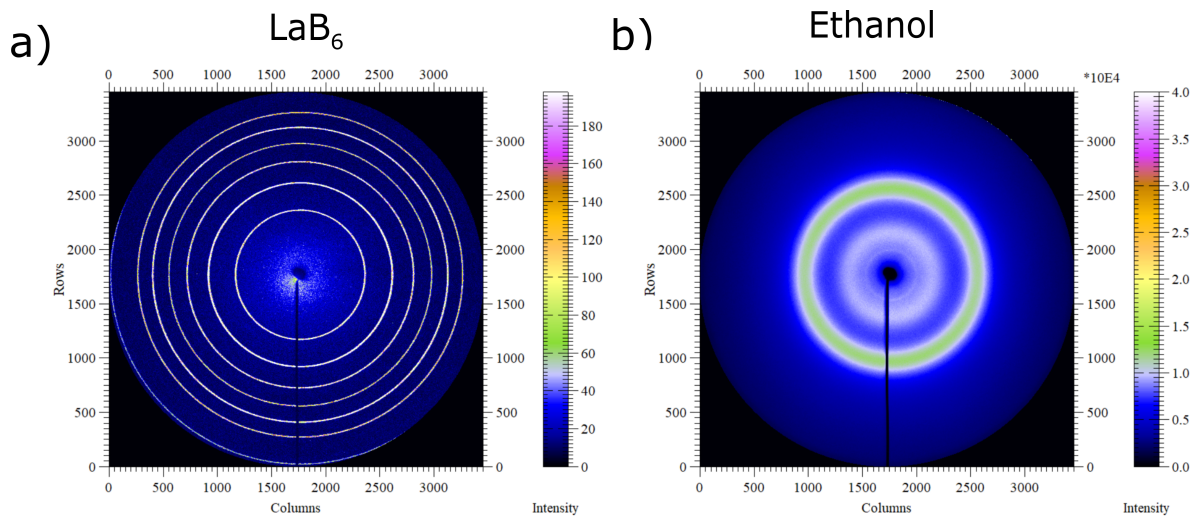


Abbildung 3.3: Mar345 Detektorbilder von a) Lab6 und b) Ethanol.

der von dem kristallinen Referenzmaterial LaB_6 und der Probe Ethanol dargestellt. Die Diffraktogramme wurden an der Beamline BL9 aufgenommen. Das Kalibrierungsmaterial zeigt diskrete Debye-Scherrer-Ringe. Mit Hilfe ihrer Positionen und Form lassen sich bei bekannter konstanter Photonenenergie die Drehung und Kippung des Detektors, sowie der Proben-Detektor Abstand bestimmen.

Um Artefakte zu vermeiden, werden Bereiche, wie der Beamstopper maskiert. Danach werden alle Datensätze azimuthal integriert und als Funktion des Wellenvektorübertrags q dargestellt. Die so gewonnenen Messdaten sind unabhängig von der Wellenlänge und lassen sich mit Daten, gemessen bei unterschiedlichen Photonenenergien, vergleichen. Die Beugungsmuster wurden auf die einfallende Intensität normiert und um die Streuungsbeiträge einer leeren Kapillare und der Luft korrigiert. Hierzu wird mit Hilfe der Transmission der Probe t^{Probe} [86] und der Transmission der leeren Kapillare $t^{Kapillare}$, die Streuintensität der Leermessung $I^{Kapillare}$ skaliert. Daraus ergibt sich die Gleichung für die skalierte Streuintensität:

$$I_{\text{Untergrund}}^{Probe} \approx I^{Kapillare} \cdot \frac{t^{Probe}}{t^{Kapillare}} \quad (3.1)$$

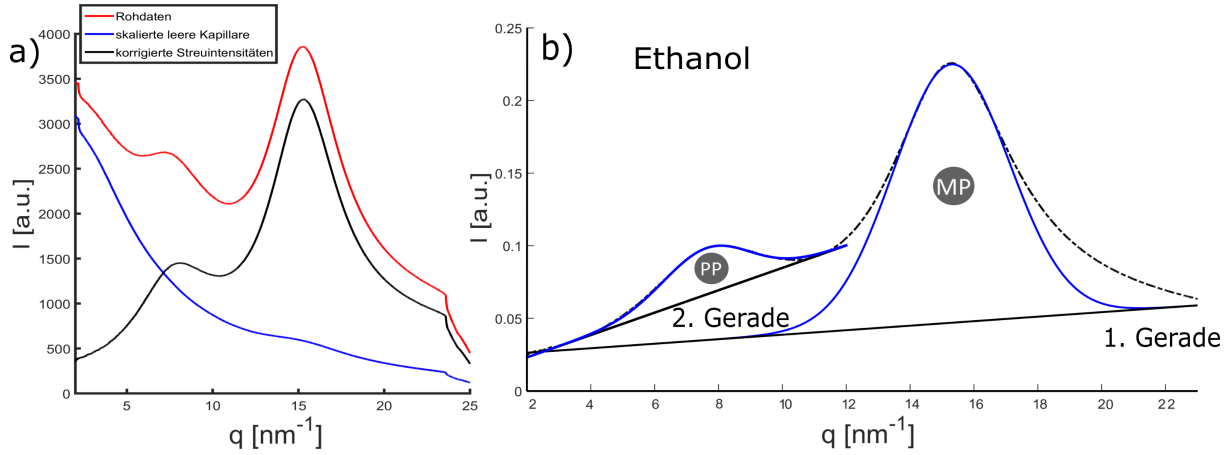


Abbildung 3.4: a) Darstellung der Rohdaten von Ethanol (rot), der skalierten Streuintensitäten der leeren Kapillare (blau) und das resultierende Diffraktogramm (schwarz). b) Darstellung der Auswertungsprozedur der normierten Daten.

Wobei die Transmission der leeren Kapillare $t^{Kapillare}$ als 1 angenommen werden kann, da die Absorption der 0,01 mm Wandstärke der Kapillare vernachlässigbar ist. Anschließend werden die so skalierten Daten der Leermessung von den Rohdaten abgezogen.

In Abbildung 3.4 sind die Rohdaten von Ethanol gezeigt und die dazugehörigen skalierten Daten der Leerkapillare. Die schwarze Kurve zeigt den Datensatz nach der Korrektur der Streustrahlung von Kapillare und Luft. Dieser Datensatz wurde über das Integral auf den q -Bereich des zu analysierenden Bereichs normiert (Normierungsbereich 2 bis 23 nm^{-1}). Das Hauptmaximum der so behandelten Datensätze wird mit einer PearsonVII-Funktion [87] angepasst. Die PearsonVII-Funktion ist in Gleichung 3.2 definiert:

$$I(x) = I_{max} \cdot \left(1 + \left(2^{\left(\frac{1}{m}\right)} - 1 \right) \cdot \left(\frac{2(x - x_0)}{\sigma} \right)^2 \right)^{-m}. \quad (3.2)$$

Diese Modellfunktion verbindet den Parameter I_{max} (Intensität des Maximums), x_0 (Position des Maximums), σ (Halbwertsbreite (FWHM)) und den Parameter m (Formkoeffizient). Eine hervorstechende Eigenschaft der PearsonVII-Funktion ist die kontinuierliche Möglichkeit der Umrechnung von einer Lorentz zu einer Gauß Kurve. Über die Gewichtung durch den Formkoeffizient m gibt die Funktion ein Lorentz Verhalten ($m = 1$) oder ein Gauß Verhalten ($m = \infty$) wieder [88]. Die beiden Extrema des Formkoeffizienten sind in Abbildung 3.5 gezeigt. Bevor die Anpassung mit der PearsonVII-Funktion durchgeführt wird, wird für eine bessere Anpassung des Hauptmaximums eine lineare Funktion vom Streubeitrag im Bereich des Vor- und Hauptmaximums abgezogen. Diese ist in Abbildung 3.4 als 1. Gerade dargestellt. Danach wird das Hauptmaximum mit der in Gleichung 3.2 angegebenen Funktion angepasst. Auf Grund der unterschiedlich starken Überlappung der Intensitäten des Vor- und Hauptmaximums ist ein systematischer Abzug der Hauptmaximumsflanke schwierig. Um alle Daten gleichermaßen auszuwerten, wird das Vormaximum

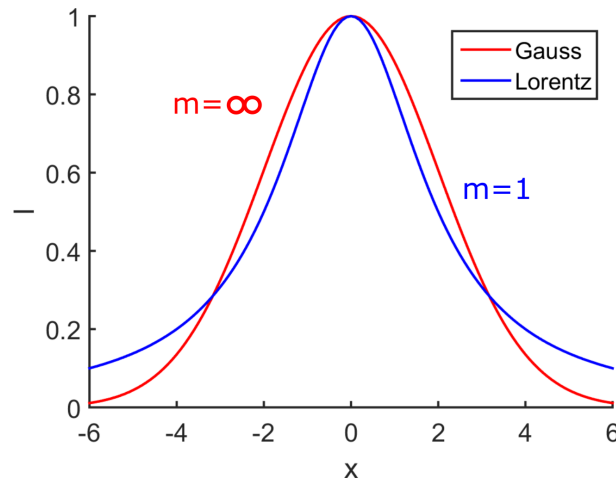


Abbildung 3.5: Darstellung der Grenzwerte einer PearsonVII-Funktion (Gauss- und Lorentz-funktion).

mit einer linearen Funktion isoliert. Diese Approximation der Maximumsflanke des Hauptmaximums lässt sich bei allen Alkoholen systematisch durchführen. Das isolierte Vormaximum wird ebenfalls zur Bestimmung der Position, Halbwertsbreite und Intensität mit einer PearsonVII-Funktion angepasst. Beispielhaft zeigt Abbildung 3.4 die so bearbeiteten Daten für Ethanol. Die Anpassung des Vor- und Hauptmaximums wird gut durch eine lineare Funktion im relevanten Bereich und der PearsonVII-Funktion wiedergegeben. Die so aufbereiteten Daten aller Experimente bilden die mathematische Datenanalyse, der hier in der Arbeit dargestellten Experimente.

3.6 Analyse der druckabhängigen Diffraktions-Daten

Die druckabhängigen Streuintensitäten der $(2E1H)_x(4M3H)_{1-x}$ -Mischung wurden an BL9 (DELTA) mit dem XRD-Aufbau für druckabhängige Messungen (Kapitel 3.3) aufgenommen. Auf Grund der Größe des Diamantfensters der Messzelle und des Detektor-Proben Abstandes wird der Streuwinkel begrenzt, was den zu untersuchenden Bereich auf den q -Bereich des Vormaximums einschränkt. Da Wasser nur einen geringen Streubeitrag in diesem Bereich des Vormaximums besitzt, werden die gemessenen Streuintensitäten nur mit Hilfe eines Streubeitrags eines leeren Probenhalters korrigiert (siehe Kapitel 3.3). Die Probe im Probenhalter wird durch zwei Kaptonfolien vom druckübertragenden Medium getrennt. Bei Erhöhung des Drucks kommt es dabei zu einer Komprimierung des Probenvolumens, was dazu führt, dass die Berechnung der Skalierung der Streuintensität (Gleichung 3.1) nicht mehr anwendbar ist. Aus diesem Grund wird die Streuintensität der Leermessung auf die Intensität des Kaptonreflexes des hinteren Kaptonfensters der Probenzelle skaliert (Abbildung 3.6 a)), der sich im q -Bereich von 4 nm^{-1} zeigt. Diese Streuintensität wird von den Rohdaten der Mischungen abgezogen (Abbildung 3.6 b))

und auf den zu untersuchenden Bereich von $q=5$ bis 8 nm^{-1} normiert. Für eine gute

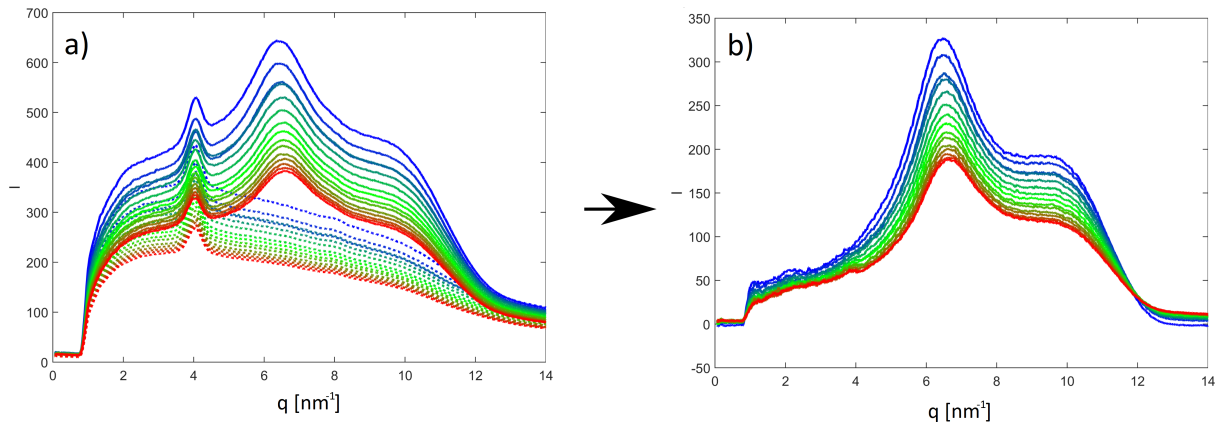


Abbildung 3.6: a) Darstellung der Rohdaten der $(2E1H)_{0,85}(4M3H)_{0,15}$ -Mischung und die skalierten Streuintensitäten des leeren Probenhalters (gestrichelt). b) Korrigierte Streuintensität der druckabhängigen Daten.

Vergleichbarkeit der druckabhängigen Datensätze mit den Daten bei Variation der Temperatur wurde das Vormaximum ebenfalls mit einem Geradenabzug isoliert und mit einer PearsonVII-Funktion angepasst (siehe Kapitel 3.5).

3.7 Analyse der dielektrischen Spektroskopie-Daten

Durch das Dipolmoment entlang der Hydroxy-Gruppe können sich MAs zu komplexen Netzwerken ausbilden. Diese Strukturbildung verursacht in der dielektrischen Antwort des Systems eine zusätzlich detektierbare Mode. Dieser Debye-Prozess äußert sich in einem Maximum im dielektrischen Verlust und im Realteil der Permittivität in einer zusätzlichen Stufe. Die Fläche unterhalb der Kurve des Imaginärteils entspricht der Stufenhöhe im Realteil und gibt die Stärke der Relaxation an. Der Wendepunkt in der Stufenfunktion ist identisch mit dem Maximum des Imaginärteils. Die statische Permittivität ϵ_s lässt sich bei kleineren Frequenzen beobachten, wobei die instantane Permittivität ϵ_∞^{Debye} bei hohen Frequenzen und niedrigen Temperaturen gemessen wird. Aus diesem Grund werden Hoch (HF)- und Niedrigfrequenzmessungen (NF) benötigt, um alle Parameter erfassen zu können. Auf Grund unterschiedlicher Messaufbauten müssen die Datensätze angepasst werden. Hierzu werden die HF-Daten auf das Plateau der statischen Permittivität der NF-Daten skaliert. Danach lässt sich die instantane Permittivität ermittelt, die im Realteil ebenfalls ein Plateau zeigt. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass dies nicht die instantane Permittivität ist, die sich aus dem Brechungsindex ($\epsilon_\infty = 1.1n_D^2$) berechnen lässt, sondern die Relaxationsstärke des α - und β -Prozesses über $\epsilon_\infty^{Debye} = \epsilon_\infty + \Delta\epsilon_\alpha + \Delta\epsilon_\beta$ [16] beinhaltet. Eine Berechnung des Kirkwood-Faktors mit ϵ_∞^{Debye} als instantane Permittivität führt dazu, dass der Beitrag der Dipolorientierungen innerhalb der wasserstoffgebundenen

Strukturen besser erfasst werden.

Zur Analyse der benötigten Parameter ($\epsilon_{\infty}^{Debye}$, ϵ_s , $\Delta\epsilon$) kann die Relaxationsstärke aus dem Debye-Maximum im Verlustspektrum mit Hilfe der Cole-Davidson Funktion bestimmt oder durch die Stufenhöhe im Realteil ($\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_{\infty}^{Debye}$) analysiert werden.

3.8 Clusteranalyse der MD Simulation

Im Rahmen dieser Arbeit werden gemessene und berechnete Streuintensitäten von den linearen Alkoholen (Methanol bis 1-Nonanol) und den Octanol Isomeren (1-,2-,3-,4-Octanol) miteinander verglichen. Dies ermöglicht den Ursprung der Maxima der Streuintensitäten genauer zu untersuchen. Die MD Simulationen wurden mit dem Programmpaket Gromacs [89] durchgeführt. Dazu wurde eine variable Boxgröße abhängig von der Größe des Moleküls zwischen 4,1 und 8,2 nm gewählt, diese enthält 1000-2060 Moleküle. Die Systeme wurden im isobar-isothermen Ensemble (NPT), bei einer Temperatur von $T = 300$ K und dem Druck $p = 1$ bar simuliert, um die Laborbedingungen so gut wie möglich zu repräsentieren und um eine bessere Vergleichbarkeit mit den experimentellen Daten zu gewährleisten. Diese Bedingungen wurden mit dem Nose-Hoover-Thermostat [90, 91] und Parrinello-Rahman-Barostat [92, 93] erreicht. Anders als bei dem isochoren-isothermen Ensemble (NVT) wird die Dichte nicht vorgegeben, da dies zu einer Verzerrung in der Modellanalyse führen kann. Aus diesem Grund können sich berechnete und gemessene Dichten voneinander unterscheiden. Die intra- und intermolekularen Wechselwirkungen werden mit unterschiedlichen Kraftfeldmodellen (OPLS [94, 95], CHARMM [96, 97], TraPPE [9], GROMOS [98, 99]) berechnet [31]. Wenn jedes Atom, des zu simulierenden Systems, als ein Wechselwirkungszentrum beschrieben wird, handelt es sich um ein „all atom“ (AA)- Kraftfeld. Hierbei sind alle Atome partiell geladen. Werden jedoch verschiedene Atome eines Moleküls zu einem Wechselwirkungszentrum zusammengefasst, handelt es sich um ein „united atom“ (UA)-Kraftfeld.

Aus diesen Simulationen lassen sich die Streuintensitäten berechnen und die zugehörigen Simulationsboxen analysieren. Die Analyse des Vor- und Hauptmaximums der berechneten Intensitäten wurde, wie in Kapitel 3.5 beschrieben zum Vergleich mit den experimentellen Daten, durchgeführt. Für die Auswertung der Simulationsboxen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Clusteranalyse erstellt. Diese dient zur Bestimmung der Größenverteilung der durch Selbstassoziationsprozesse entstandenen Cluster und zur Untersuchung der vorhandenen Clusterstrukturen. Hierbei kann die Definition zur Wasserstoffbrückenbindung über energetische und geometrische Bedingungen stattfinden. In dieser Arbeit wird ein rein geometrischer Ansatz gewählt. Die Literatur bietet hierzu eine Vielzahl an Definitionen [100–103]. Im Folgenden wird die Bedingung zur Bildung von Wasserstoff-

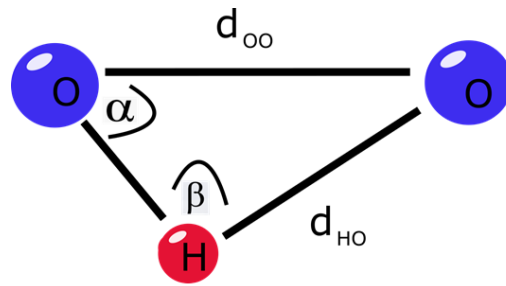


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Bedingung zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen.

brücken für Alkohole von Gómez-Álvarez et al. beschrieben [23]. Die entsprechenden Parameter sind Abbildung 3.7 dargestellt. Man spricht von einer Wasserstoffbrückenbindung, wenn der OO-Abstand den Grenzwert von $d_{OO} = 3,5 \text{ \AA}$ und der Abstand des Akzeptor-Sauerstoffes und des Wasserstoffatoms $d_{HO} = 2,5 \text{ \AA}$ [50] nicht überschreitet. Eine weitere

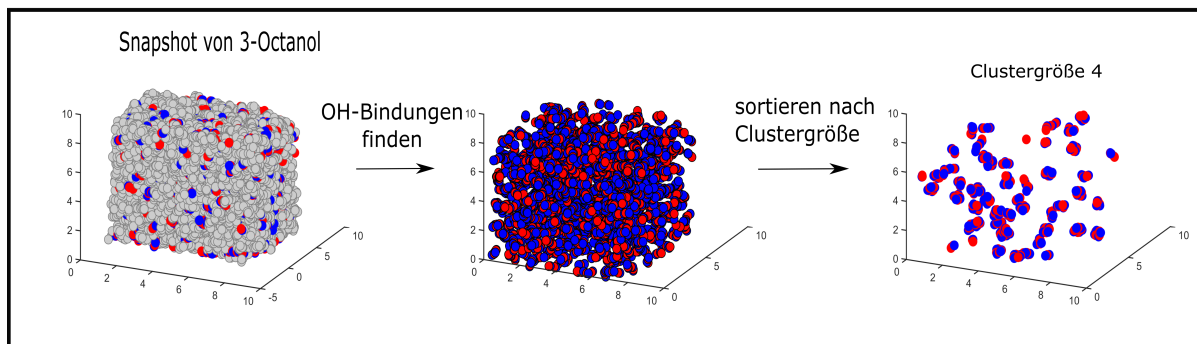


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Auswertungsschritte der Clusteranalyse anhand einer mit OPLS berechneten Simulationsbox (Boxgröße=7,89462nm) von 3-Octanol. Die grauen, roten und blauen markierten Atome zeigen die Koordinaten der Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffatome.

Bedingung begrenzt den Winkel ($\angle HOO$) auf $\alpha < 30^\circ$ [23, 104, 105]. Diese Bedingungen werden auf alle Moleküle innerhalb einer Simulationsbox angewendet. Die Analyse einer Simulationsbox ist schematisch in Abbildung 3.8 am Beispiel von 3-Octanol dargestellt. Um periodische Randbedingungen zu erlangen, wird die Simulationsbox in alle drei Raumrichtungen projiziert. Im Anschluss werden die Bedingungen der Wasserstoffbrückenbindungen auf die Moleküle angewandt. Mit den Ergebnissen lassen sich sowohl Clustergröße als auch Strukturen ermitteln. Diese Cluster lassen sich grob in linearen und zyklischen Anordnungen unterscheiden. Ist die Anzahl der Moleküle (n) um eins größer als die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen (b), liegt eine lineare Clusteranordnung ($n-b=1$) vor. Bei zyklischen Strukturen gibt es so viele Moleküle wie Bindungen ($n-b=0$) [23]. Besitzt ein Molekül keine Wasserstoffbrückenbindungen wird es als Monomer gezählt. Diese Einteilung in zyklische und lineare Anordnungen lässt sich weiter verfeinern, indem die komplexeren Strukturen, wie linear verzweigte, zyklisch verzweigte und lassoartige Anordnungen als Untergruppierung in die Betrachtung eingehen [23]. Hierzu wird die An-

zahl der Bindungen jedes Moleküls überprüft. Diese gibt Auskunft über die vorhandenen Strukturen (Abbildung 3.9). Die Beiden einfachsten zu sortierenden Strukturen sind die

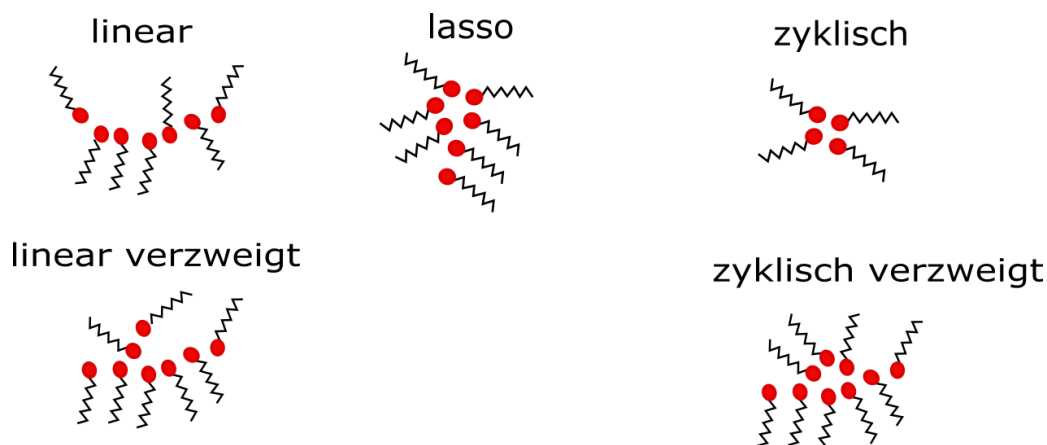


Abbildung 3.9: Schematisch dargestellte supramolekulare Strukturen in denen die Cluster eingeteilt werden.

Tabelle 3.3: Darstellung der strukturellen Einteilung in Abhängigkeit der Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen.

Struktur	Anzahl der Moleküle mit einer Bindung	Anzahl der Moleküle mit zwei Bindungen	Anzahl der Moleküle mit drei Bindungen
zyklisch	0	≥ 3	0
linear	2	≥ 0	0
lassoartig	1	≥ 2	1
linear verzweigt	≥ 3	≥ 0	≥ 1
zyklisch verzweigt	≥ 2	≥ 2	≥ 2

zyklischen und die linearen Anordnungen. Bei einer rein linearen Struktur gibt es zwei Moleküle mit nur einer Wasserstoffbrückenbindung, und zwar die Moleküle, die sich am Ende der Kette befinden. Mit dieser Definition werden Dimere als reine lineare Anordnungen gezählt. Bei zyklischen Anordnungen ist die Struktur geschlossen, d.h. sie besteht nur aus Molekülen mit zwei Bindungen. Bei den komplexeren Strukturen muss es mindestens ein Molekül geben, welches mit drei weiteren Molekülen bindet. Zur Unterscheidung der komplexeren Anordnungen wird das Verhältnis zwischen der Anzahl von Molekülen mit einem und drei Wasserstoffbrückenbindungen ermittelt. Eine Übersicht über die strukturellen Einteilungen in Abhängigkeit der Anzahl an Bindungen befindet sich in Tabelle 3.3.

4 Untersuchung von supramolekularen Strukturen von linearen Monohydroxy Alkoholen

Die Resultate dieses Kapitels sind in Referenz [31] veröffentlicht und werden im Folgenden dargestellt.

Lineare MAs besitzen eine Hydroxy-Gruppe an der ersten Stelle des Moleküls. Diese MAs sind ein beliebtes Modellsystem [106, 107] zur Untersuchung des Einflusses der Kohlenstoffkettenlänge n ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{OH}$) auf die Strukturbildung und wurden bereits mit Streuexperimenten bis zu einer Kettenlänge von $n = 8$ (1-Octanol) untersucht [7, 12–15]. Im Folgenden wird die systematische Veränderung der Intensität des Vormaximums, wie auch der Strukturbildung genauer analysiert.

Hierzu werden Ergebnisse von XRD-Experimenten (Methanol bis 1-Undecanol (Tabelle 4.1)) und berechnete Streuintensitäten (Methanol bis 1-Nonanol) dargestellt und verglichen. Hierbei liefert die MD Simulation einen genaueren Einblick in die Entstehung des Vormaximums und die zugrundeliegenden supramolekularen Strukturen, sortiert nach Clustergröße und Typ der Strukturordnung.

Tabelle 4.1: Übersicht der untersuchten Alkohole mit ihrer Bezeichnung, Kettenlänge, Reinheit, Glasübergangstemperatur T_g und Dichte ρ , gemessen mit dem Dichtemessgerät.

Alkohol	Kettenlänge n	Reinheit [%]	Lieferant	T_g [K]	Dichte ρ [g/cm ³]
Methanol	1	$\geq 99,9$	Sigma Aldrich	103 [108]	$0,7914 \pm 0,0001$
Ethanol	2	$\geq 99,9$	Sigma Aldrich	98 [108]	$0,7893 \pm 0,0001$
1-Propanol	3	$\geq 99,9$	Sigma Aldrich	100 [108]	$0,7997 \pm 0,0001$
1-Butanol	4	$\geq 99,8$	Sigma Aldrich	112 [108]	$0,8095 \pm 0,0001$
1-Pentanol	5	$\geq 99,8$	Sigma Aldrich	121 [108]	$0,8144 \pm 0,0001$
1-Hexanol	6	≥ 99	Sigma Aldrich	130 [108]	$0,8136 \pm 0,0001$
1-Heptanol	7	$\geq 99,9$	Sigma Aldrich		$0,8219 \pm 0,0001$
1-Octanol	8	≥ 99	Alfa Aesar	149,85[109]	$0,8262 \pm 0,0001$
1-Nonanol	9	≥ 98	Sigma Aldrich	153 [110]	$0,8280 \pm 0,0001$
1-Decanol	10	≥ 99	Sigma Aldrich		$0,8289 \pm 0,0001$
1-Undecanol	11	$\geq 97,5$	Sigma Aldrich		$0,8308 \pm 0,0001$

4.1 Experimentelle Ergebnisse

Die Experimente wurden an den Strahllinien BL2, BL9 und am Labordiffraktometer D8 durchgeführt. Alle experimentellen Daten der linearen Alkohole, gemessen an den unterschiedlichen Messplätzen, zeigen die gleiche Tendenz in der Analyse des Vormaximums (siehe Anhang 9.2.2). Die experimentellen Aufbauten sind in Kapitel 3 näher beschrieben. Die Temperatur der Probe wurde während der Messung konstant auf 290 ± 5 K gehalten. Die so gemessenen Streuintensitäten wurden zum besseren Vergleich auf das mittlere Integral der berechneten Beugungsmuster im q -Bereich von 2 nm^{-1} bis 23 nm^{-1} normiert. Diese werden im späteren Verlauf des Kapitels noch genauer erläutert. Die daraus re-

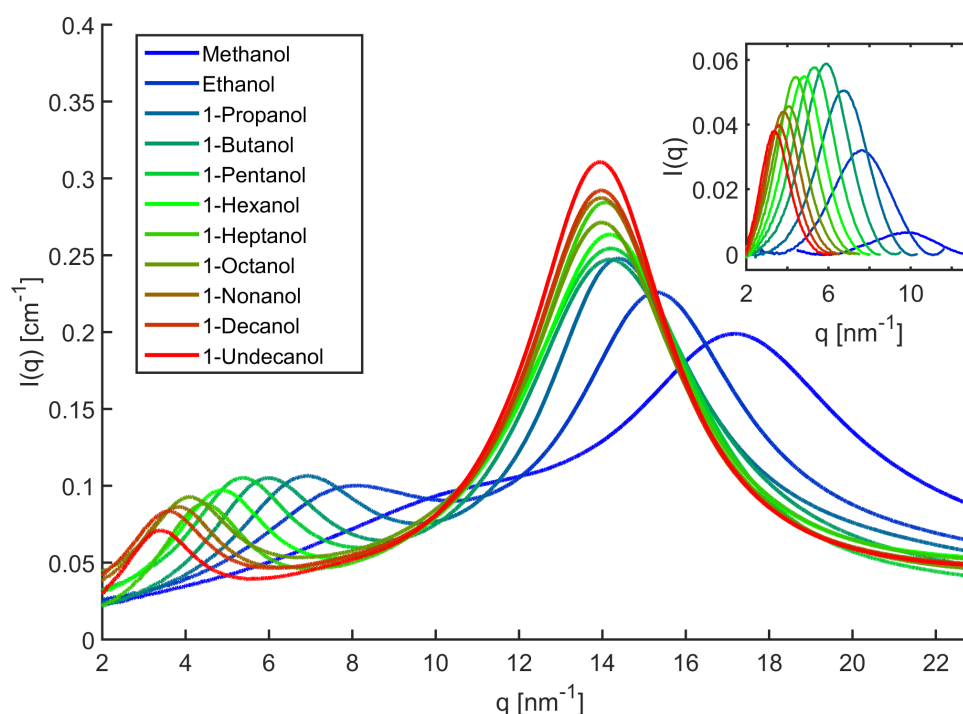


Abbildung 4.1: Normierte Streuintensitäten für Alkohole von Methanol bis 1-Undecanol. Oben rechts ist das Vormaxima nach Abzug des Hauptmaximums gezeigt. Übernommen mit Genehmigung von [31]. Copyright © 2021 American Chemical Society.

sultierenden normierten Streuintensitäten (Abbildung 4.1) zeigen deutlich die für MAs typischen Maxima. Das Hauptmaximum liegt zwischen 14 nm^{-1} und $17,5 \text{ nm}^{-1}$ und ist separiert von dem Vormaximum, das sich in einem q -Bereich von $3 \text{ nm}^{-1} < q < 10 \text{ nm}^{-1}$ befindet.

Das Vormaximum verschiebt sich mit steigender Kettenlänge zu kleineren Wellenvektorüberträgen. Seine Amplitude nimmt dabei zunächst zu, erreicht bei 1-Butanol ein Maximum und zeigt anschließend eine abnehmende Tendenz (Einschub in Abbildung 4.1).

4.2 Berechnungen mit dem Modellsystem

Um eine Erklärung für diese Intensitätsverhalten zu finden, wurden Berechnungen basierend auf dem OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations) [94, 95], dem TraPPE (Transferable Potentials for Phase Equilibria) [9] und dem CHARMM (Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics) [96][97] Modell durchgeführt. Die Modelle beschreiben

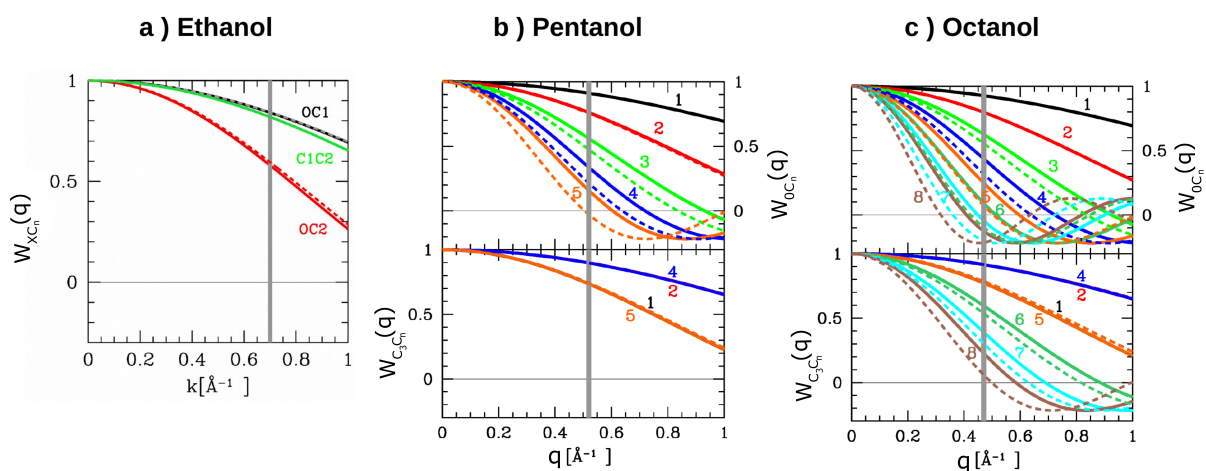


Abbildung 4.2: Intramolekularer Atom-Atom Strukturfaktor $w_{XC_n}(q)$ von drei ausgewählten Alkoholen. a) Ethanol, b) Pentanol und c) Octanol. Die gestrichelten Linien geben die Ergebnisse ohne Einbezug der Flexibilität der Alkylkette wieder, während die durchgezogenen Linien die Ergebnisse mit Rücksicht auf die Flexibilität zeigen. Die graue vertikale Linie markiert die Position des Vormaximums (OPLS-Modell). Übernommen mit Genehmigung von [31]. Copyright © 2021 American Chemical Society.

die Bewegung von Molekülen unter Berücksichtigung ihrer Ladungsverteilung. Zwei dieser Modelle (OPLS und TraPPE) werden als UA (united atom)-Modell benutzt. Hierbei wird das Sauerstoff Atom als negativ geladen angenommen, während die erste Methylen-Gruppe, sowie das Wasserstoff Atom, der OH-Gruppe, mit einer positiven Partiaalladung simuliert wird. Die weiteren Methylen/Methyl-Gruppen werden als ungeladen betrachtet. Diese Ladungsverteilung führt zu einer Clusterbildung, bei der sich die unterschiedlich geladenen Atome zusammenlagern und sich die ungeladenen Alkylketten nach außen orientieren [22]. Bei dem CHARMM Modell handelt es sich um ein AA (all atom)-Modell. Hier sind alle Atome partiell geladen. Die dementsprechenden Partiaalladungen sind in Tabelle 9.2.3 im Anhang aufgeführt.

Die mit den Ergebnissen der MD Simulation berechnete Intensität wird über die Gleichung 2.15 definiert und ist proportional zu der Summe der partiellen Strukturfaktoren. Hierbei enthält der Atom-Atom Strukturfaktor $S_{ij}^{(T)}(q)$ den intramolekularen Atom-Atom Strukturfaktor $w_{ij}(q)$ und die Fourier-Transformierte der intermolekularen Paarverteilungsfunktion $g_{ij}(r)$. Der intramolekulare Atom-Atom Strukturfaktor ist im starren Molekül definiert durch die sphärische Besselfunktion Nullter Ordnung j_0 (siehe Kapitel 2.2.1).

Diese Näherung kann nicht für Alkohole mit längerer Kettenlänge benutzt werden, da der Beitrag der Flexibilität der Alkylketten hier eine größere Rolle spielt. Aus diesem Grund muss der intramolekulare Atom-Atom Strukturfaktor $w_{ij}(q)$ für eine flexible Kohlenstoffkette direkt aus der Konfiguration des GROMACS-Programms [89] extrahiert werden [111]. Der Vergleich zwischen dem starren (gestrichelte Linie) und flexiblen Fall (durchgezogene Linie) ist für das OPLS UA Modell in Abbildung 4.2 anhand dreier Alkohole mit unterschiedlich langen Alkylketten dargestellt. Auf Grund der sehr kurzen Kohlenstoffkette hat die Flexibilität bei kleinen Alkoholen, wie Ethanol, keine große Auswirkung auf den intramolekularen Atom-Atom Strukturfaktor. Je weiter die betrachteten Atome voneinander entfernt sind, desto größer wird der Einfluss der Flexibilität. Dies ist deutlich im Falle von 1-Octanol zu erkennen, hierbei führt die Flexibilität dazu, dass der mittlere interatomare Abstand stark von den Werten des starren Moleküls abweicht und sich die beiden intramolekularen Atom-Atom Strukturfaktoren signifikant unterscheiden.

Ein weiteres wichtiges Merkmal, das sich sowohl bei 1-Pentanol als auch bei 1-Octanol zeigt, ist, dass die intramolekularen Atom-Atom Strukturfaktoren für den flexiblen Fall über den Werten des starren Falls liegen. Dieses Merkmal ist entscheidend für die Berechnung der Gesamtintensität $I(q)$ und kann im Falle des starren Modells sogar zu einer unphysikalischen negativen Intensität führen [31]. Die Berechnungen der Streuintensitäten werden somit unter Einbezug der Flexibilität der Kohlenstoffketten berechnet. Die resultierenden Daten werden im Folgenden dargestellt.

4.2.1 Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der Theorie

In der Abbildung 4.3 a) werden die experimentellen Daten von Methanol bis 1-Undecanol und entsprechende Referenz-Daten von Tomišič und Vahvaselkä et al. [7] [12] gegenübergestellt. Diese wurden, wie die experimentellen Daten, auf das durchschnittliche Integral der theoretischen Daten normiert, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Diese Streuintensitäten wurden, wie in Kapitel 3.5 beschrieben, behandelt. Die Ergebnisse der Analyse (Abbildung 4.4) zeigen eine gute Übereinstimmung der unterschiedlichen Datensätze. Zunächst werden die Position q_{mp} , Intensität I_{mp} und Breite FWHM des Hauptmaximums näher betrachtet (Abbildung 4.4 a)). Von Methanol bis Butanol verschiebt sich das Maximum q_{mp} aller Streuintensitäten stark zu kleineren q -Werten. Ab 1-Propanol verhält sich die Position fast unabhängig von der Kettenlänge. Die Position des Maximums kann über $q_{mp} \approx 2\pi/\sigma$, mit dem mittlerer Atomdurchmesser $\langle\sigma\rangle$, in Verbindung gebracht werden [112]. Für eine dichte Flüssigkeit ist dies äquivalent zu dem durchschnittlichen Teilchen-Teilchen-Kontakt. Bei der Berechnung des mittleren Atomdurchmessers besitzt die Hydroxy-Gruppe bei kleineren Alkoholen eine größere Gewichtung. Je länger die Ket-

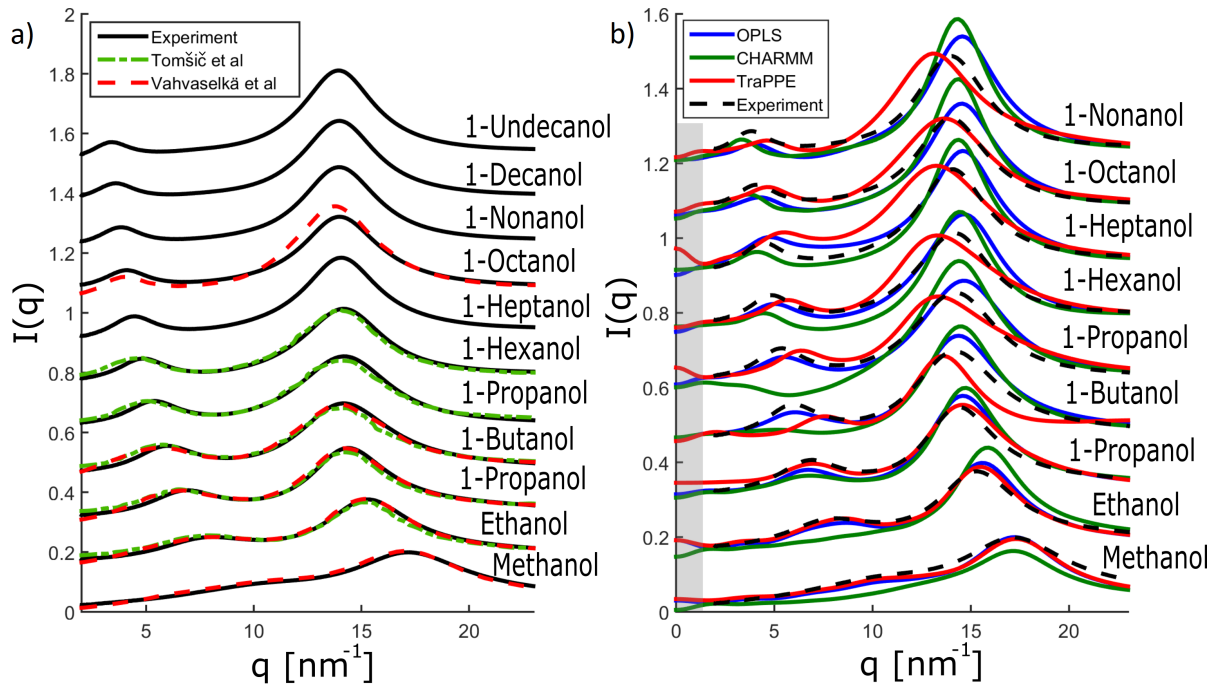


Abbildung 4.3: a) Vergleich zwischen den experimentellen Daten und den Referenz-Daten von Tomišić und Vahvaselkä et al. [7] [12]. b) Vergleich der berechneten Streuintensitäten (OPLS, CHARMM und TraPPE) und den experimentellen Daten. Übernommen mit Genehmigung von [31]. Copyright © 2021 American Chemical Society.

ten werden, umso mehr dominieren die Atomdurchmesser der Methylengruppe und q_{mp} nähert sich dem Wert 14 nm^{-1} an. Dies entspricht einem durchschnittlichen Durchmesser von $\langle \sigma \rangle \approx 0,45 \text{ nm}$ und damit ungefähr dem mittleren Durchmesser einer Methylgruppe $\langle \sigma \rangle \approx 0,43 \text{ nm}$ [113]. Die Intensität I_{mp} des Hauptmaximums nimmt mit größer werdender Kettenlänge zu und verhält sich ab 1-Propanol nahezu linear. Im Gegensatz dazu zeigt die Breite des Maximums (FWHM) keinen linearen Verlauf. Dies lässt sich auf die Nähe der Position von Vor- und Hauptmaximum bis 1-Butanol und einer entsprechenden Überlagerung im Fit zurückführen. Für längere Kettenlängen nimmt der Unterschied in den Positionen des Maximums stark zu, was zu einem unabhängigeren Fit der beiden Maxima führt. Dieses Verhalten kann jedoch durchgängig in den ausgewerteten Daten beobachten werden.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Auswertung des Vormaximums betrachtet (Abbildung 4.4 b)). Die Breite des Vormaximums zeigt einen kontinuierlichen Anstieg mit steigender Kettenlänge. Daraus lässt sich auf eine definierte Größenverteilung der Cluster schließen, welche in Kapitel 4.2.2 genauer betrachtet wird. Dahingegen steigt die Intensität mit n für kleinere Kettenlängen, bis zu einem Maximum bei 1-Butanol und sinkt dann systematisch mit größer werdenden Kettenlängen. Dieses Verhalten zeigt sich ebenfalls in den Ergebnissen der Referenz-Daten [7, 12].

Die Position q_{pp} des Vormaximums sinkt mit steigender Kettenlänge n und hängt mit der Größe der Meta-Objekte zusammen. Meta-Objekte bestehen aus den Clustern der gelade-

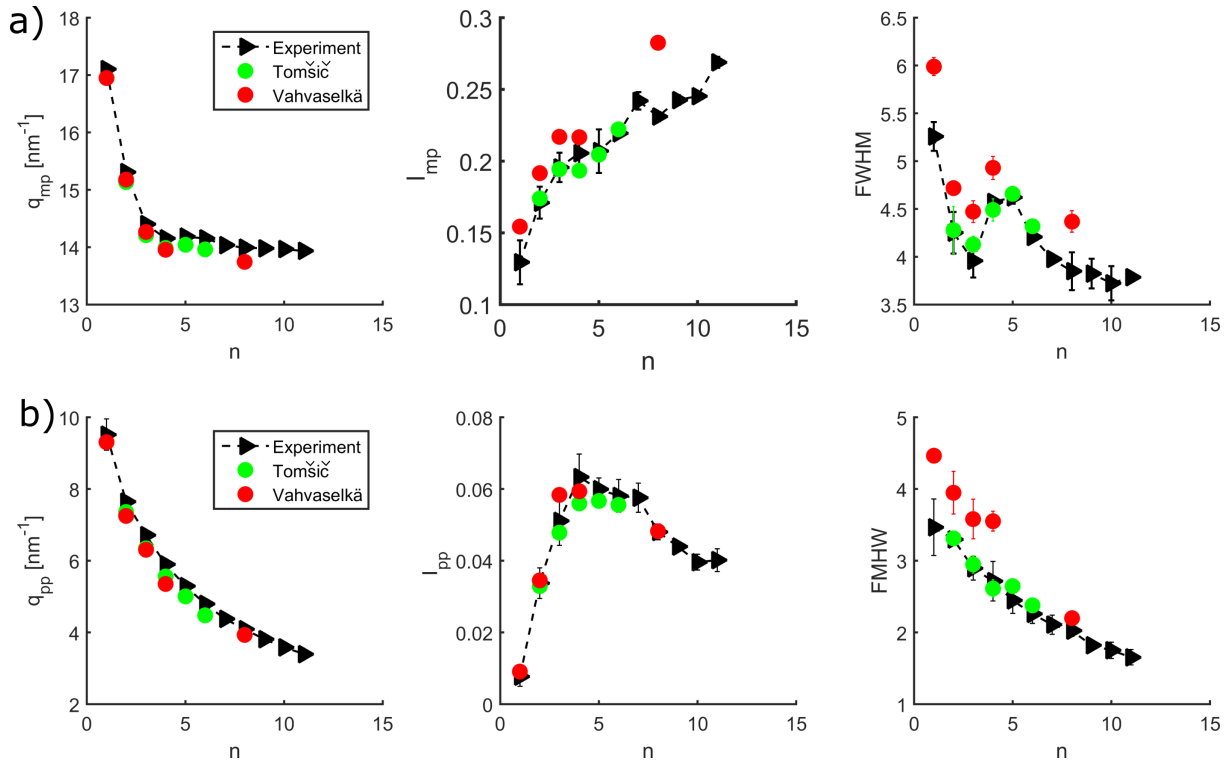


Abbildung 4.4: Vergleich der Ergebnisse der Analyse zwischen den experimentellen Daten und den Referenz-Daten von Tomišić [7] und Vahvaselkä et al. [12] a) der Position q_{mp} , Intensität I_{mp} und Breite FWHM des Hauptmaximums und b) der Position q_{pp} , Intensität I_{pp} und Breite FWHM des Vormaximums.

nen OH-Gruppen und der nach außen gerichteten Kohlenstoffketten. Die durchschnittliche Größe $\langle d \rangle$ dieser Meta-Objekte vergrößert sich mit steigender Kettenlänge. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Messungen überein und führt deshalb zu $q_{pp} = 2\pi / \langle d \rangle$. Bei einem starren Molekül besteht d somit aus zwei Moleküllängen. Im Folgenden werden die experimentellen Längen der Moleküle ($l = d/2$) gegen die Kettenlänge n aufgetragen und mit der theoretischen Länge von einem voll gestreckten Alkoholmolekülen verglichen (Abbildung 4.5 a)). Bei einer geometrischen Beschreibung des starren Moleküls kann mit einem C-C-Abstand von $1,54 \text{ \AA}$ (Winkel $109,5^\circ$), C-O-Abstand (Winkel $109,5^\circ$) von $1,4 \text{ \AA}$ und einem O-H-O-Abstand von $2,6\text{-}2,8 \text{ \AA}$ (Winkel 120° und 180°), der Abstand der Cluster mit folgender Gleichung [29]

$$d = 2 \cdot 1,25(n - 1) + 2,95 + 3,85 \quad (4.1)$$

wiedergegeben werden. Dabei beschreibt n die Anzahl der Kohlenstoffatome. Die Abstände sind zur besseren Übersicht in Abbildung 4.5 b) dargestellt. Der Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung für kleinere Moleküle. Bei größer werdender Kettenlänge weicht die berechnete Moleküllänge stark von den Ergebnissen des Experiments ab. Dies zeigt, dass die Alkoholketten in der Flüssigkeit nicht vollständig gestreckt sind. Je länger die Kohlenstoffketten des Alkohols sind, umso wichtiger wird der Einfluss der Interpenetra-

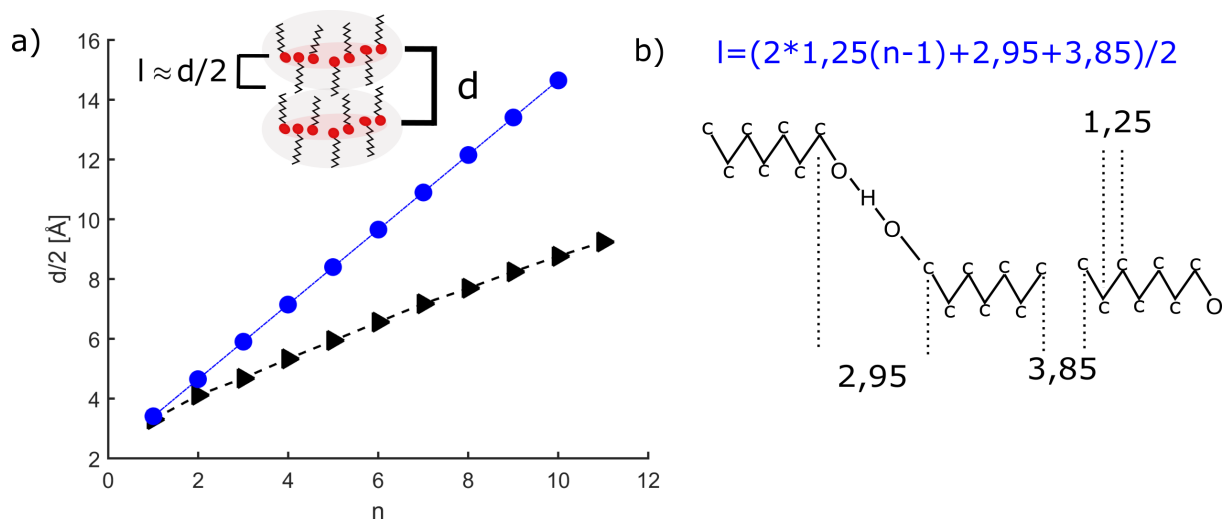


Abbildung 4.5: a) Vergleich des Clusterabstandes in Abhängigkeit der Kettenlänge mit berechneten Längen einer voll gestreckten Alkoholkette [29]. b) Schematische Darstellung der Abstände zweier wasserstoffgebundener Alkoholmoleküle.

tion und die Flexibilität der Kohlenstoffketten. Diese Ergebnisse decken sich mit den in Kapitel 4.2 beschriebenen Ergebnissen der MD Simulation und zeigen, wie wichtig der Einbezug der Flexibilität der Kohlenstoffketten bei größeren Alkoholen ist.

Im Folgenden werden die experimentellen Daten mit den simulierten Streuintensitäten dargestellt und analysiert. In der Abbildung 4.3 b) sind die berechneten Streuintensitäten und die experimentellen Daten von Methanol bis 1-Nonanol aufgeführt. Im grau unterlegten q -Bereich kommt es durch die endliche Größe der Simulationsbox zu starken Abweichungen, sodass dieser Bereich im Folgenden nicht weiter betrachtet wird. Bei dem TraPPE und OPLS Modell lassen sich die charakteristischen Maxima bei allen linearen Alkoholen erkennen. Bei dem CHARMM Modell konnten keine Vormaxima bei Methanol, Ethanol, 1-Butanol und 1-Pentanol extrahiert werden.

Die Ergebnisse der Analyse des Maximums sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Das OPLS-Modell scheint konsistenter zu sein als die beiden anderen Modelle, da es sowohl die Merkmale des Hauptmaximums als auch des Vormaximums in guter Übereinstimmung mit den Trends der experimentellen Daten wiedergibt. Das TraPPE Modell zeigt ebenfalls bei kurz-kettigen Alkoholen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Ab einer Kettenlänge von vier Kohlenstoffatomen kommt es jedoch zu deutlichen Abweichungen. So liegt das Hauptmaximum jeweils bei zu kleinen q -Werten, während das Vormaximum bei zu großen Wellenvektorüberträgen erscheint. Somit kann dieses Kraftfeldmodell die Cluster bei langkettigen Alkoholen nicht genau wiedergeben. Auch das CHARMM Modell zeigt keine konsistente Tendenz in Abhängigkeit der Kettenlänge. Hier reproduziert die Berechnung kein Maximum bei kleineren Alkoholen (Ausnahme 1-Propanol) und es ergibt sich eine unphysikalische negative Intensität bei 1-Pentanol. Da das OPLS Modell die Trends der experimentellen Daten vor allem für das Vormaximum

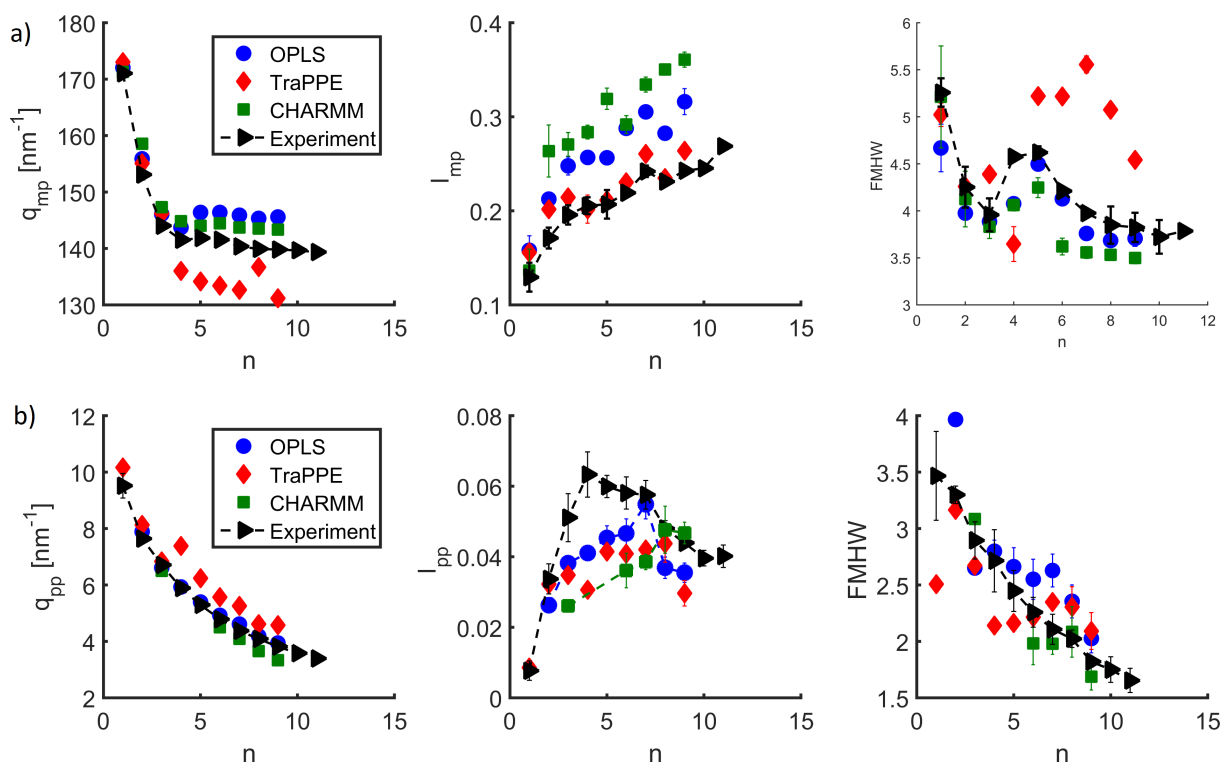


Abbildung 4.6: Analyse des Haupt- und Vormaximums von $I(q)$ aus dem Experiment (schwarze Dreiecke), Modell OPLS (blaue Punkte), Modell CHARMM (grüne Quadrate) und Modell TraPPE (rote Rauten). Darstellung a) der Position q_{mp} , Intensität I_{mp} und Breite FWHM des Hauptmaximums und b) der Position q_{pp} , Intensität I_{pp} und Breite FWHM des Vormaximums. Übernommen mit Genehmigung von [31]. Copyright © 2021 American Chemical Society.

am besten wiedergibt, wird dieses im Folgenden für die Clusteranalyse benutzt.

4.2.2 Clusteranalyse

Die intermolekulare Strukturbildung lässt sich durch eine Momentaufnahme der Simulationsbox betrachten. Alle Modelle, einschließlich des CHARMM Modells, zeigen die Existenz von Clustern, bestehend aus kurzen OH-gebundenen linearen Anordnungen [31]. Da das OPLS Modell im Vergleich zu den experimentellen Daten die beste Übereinstimmung liefert, wird sich im Folgenden auf diese Ergebnisse bezogen. Hierfür sind beispielhaft Simulationsboxen von zwei Alkoholen unterschiedlicher Kettenlängen in Abbildung 4.7 dargestellt. Diese Momentaufnahmen des OPLS Modells zeigen die Hydroxy-Gruppen und die gebildeten Cluster, wobei die Sauerstoffatome rot und die Wasserstoffatome blau dargestellt sind, während die Alkylketten als halbtransparentes Cyan illustriert sind. Die Dichte der OH-gebundenen Cluster nimmt mit zunehmender Kohlenstoffkettenlänge ab, während die Clustergröße zunimmt. Visuell lassen sich in den Simulationsboxen linea-

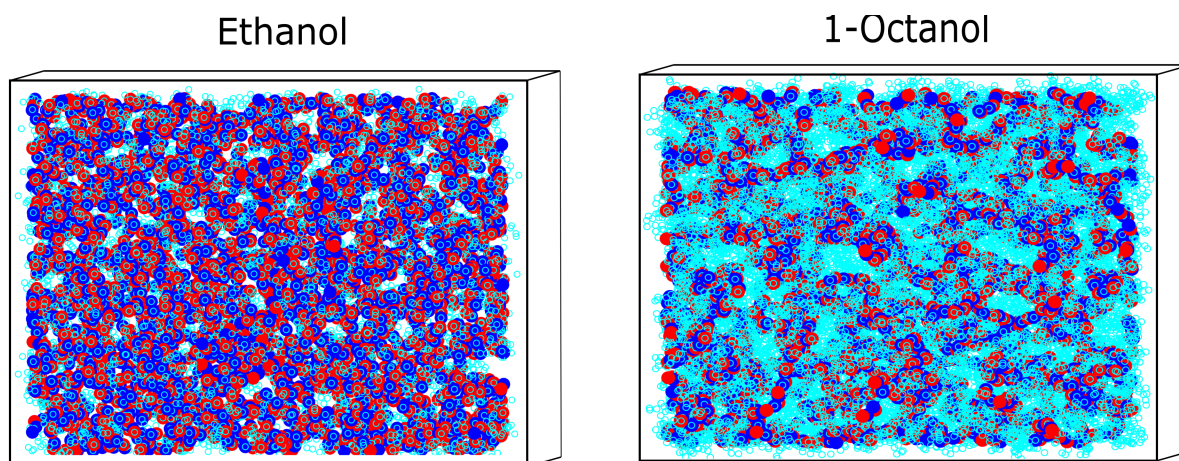


Abbildung 4.7: Simulationsboxen von Ethanol und 1-Octanol des OPLS Modells. Rot und Blau markieren die Hydroxy-Gruppen und das semitransparente Cyan stellt die Kohlenstoffketten dar.

re Aggregate erkennen, aber auch komplexere Strukturen. Diese Ergebnisse decken sich mit Studien von Stephenson et al. [114]. Alkohole, die in einer Simulationsbox mit 2048 Molekülen berechnet wurden, d.h. Propanol bis Octanol, bilden durchschnittlich 250 ± 20 Cluster. In Abbildung 4.8 ist die Verteilung der Clustergrößen als Anzahl der Moleküle in einer Anordnung gegebener Größe in Prozent der Gesamtanzahl an Molekülen dargestellt. Diese Clusteranalyse zeigt, dass lineare Alkohole mit längeren Alkylketten vermehrt Cluster bestehend aus vier bis sechs Molekülen bilden. Zusätzlich nimmt der prozentuale Anteil von Dimeren und Trimeren ab und es bildet sich eine geordnete Struktur, die sich auch in der Abnahme der Halbwertsbreite der Streuintensitäten des Vormaximums (Abbildung 4.6) mit steigender Kettenlänge zeigt. Die Größenverteilung der Cluster gibt den Trend der Halbwertsbreite des OPLS Modells in guter Übereinstimmung wieder.

Die gebildeten Strukturen bestehen bei allen Alkoholen aus ca. 50% rein linearen Anordnungen. Jedoch zeigen Alkohole mit einer kleinen Kettenlänge eine vermehrte Bildung von linear verzweigten Clustern, wohingegen die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von zyklischen Strukturen mit steigender Kettenlänge zunimmt (Abbildung 4.8 b)). Dieser Trend stimmt mit den Ergebnissen unter anderem von Tomšič et al. [7, 36] überein und die Dominanz von linearen Strukturen bei Methanol und Ethanol zeigt sich ebenfalls in folgenden Referenzen [115–119].

Eine Erhöhung der Anzahl an zyklischen Strukturen, wie auch vermehrte Bildung von großen linearen oder linear verzweigten Anordnungen, sollte die dielektrische Spektroskopie beeinflussen. Im Folgenden werden Ergebnisse von dielektrischen Studien [120, 121] an linearen Alkoholen betrachtet und mit den Ergebnissen der Clusteranalyse verglichen. Das Gesamtdipolmoment, welches durch die OH-Gruppen hervorgerufen wird, ist bei linearen Anordnungen weitaus größer als bei zyklischen Strukturen. Somit ist der Beitrag der zyklischen Strukturen, genauso wie Monomere und Dimere zum resultieren-

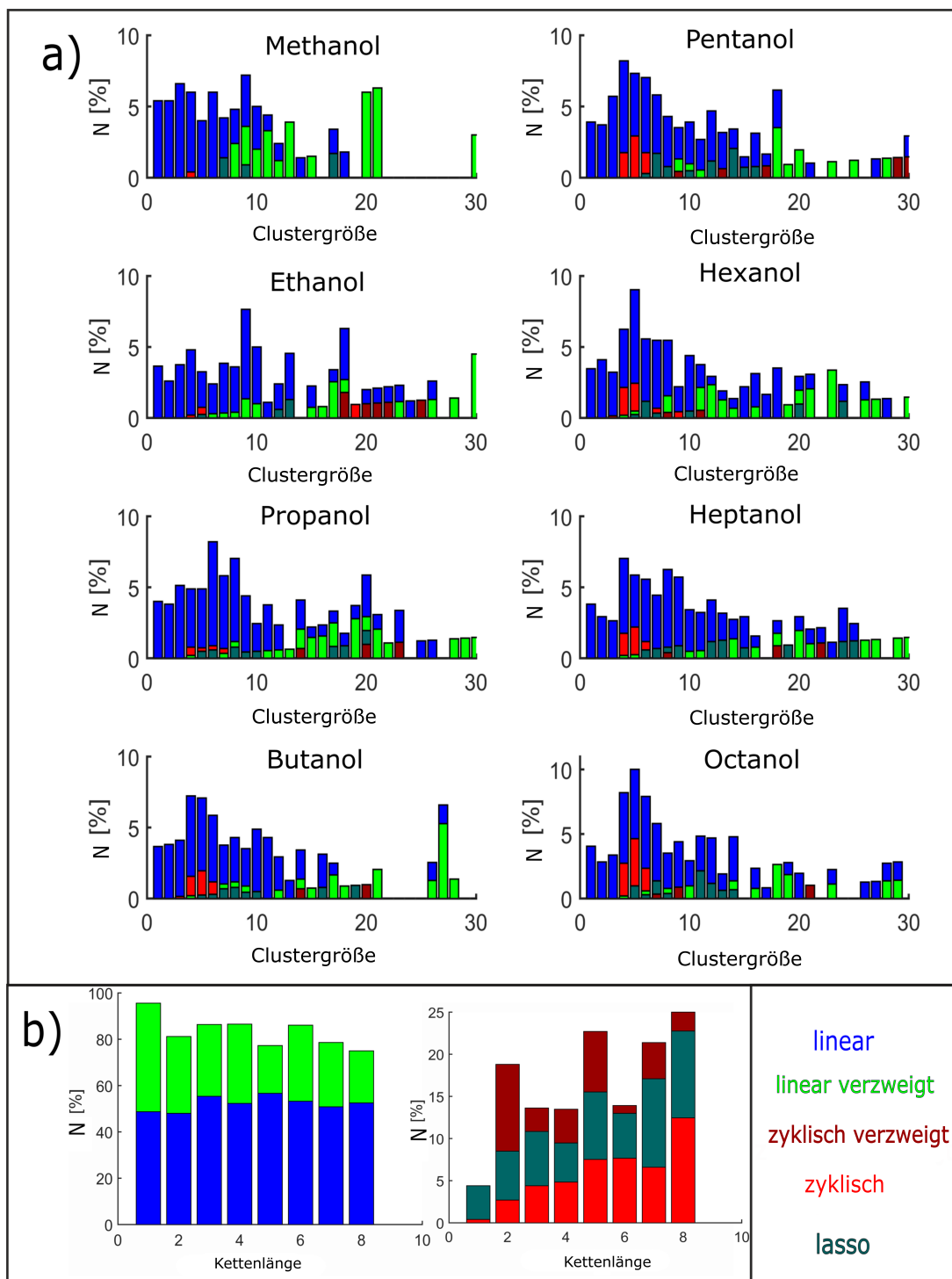


Abbildung 4.8: a) Übersicht über den prozentualen Anteil von Clustern unterteilt in ihre Größen. Die Farbcodierung zeigt an, welche Struktur in dem Cluster vorhanden ist. b) Klassifizierung von Clustern in lineare und zyklische Strukturen in Abhängigkeit von der Kettenlänge n .

den Gesamtdipolmoment, sehr gering. Die Mehrzahl an rein zyklischen Strukturen wird von Clustern mit einer Größe von 4 bis 7 Molekülen gebildet. Daher werden Cluster mit mehr als 8 Molekülen betrachtet, die zum größten Teil aus linearen, linearen verzweigten

Strukturen bestehen und diese mit den Ergebnissen der dielektrischen Spektroskopie verglichen. In Abbildung 4.9 sind die Relaxationsstärken $\Delta\epsilon$ von Methanol [121] bis 1-Octanol [120] in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Die Relaxationsstärke nimmt tenden-

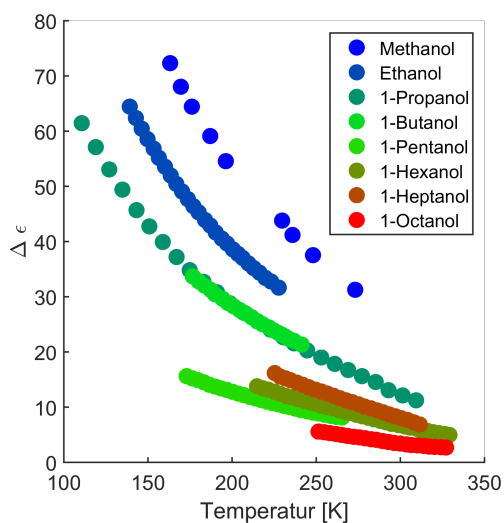


Abbildung 4.9: Darstellung der Relaxationsstärke von Methanol bis 1-Octanol entnommen aus den Referenzen [121] und [120].

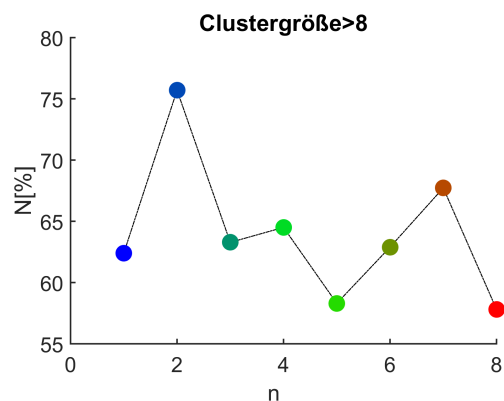


Abbildung 4.10: Prozentualen Anteil von Clustern mit mehr als 8 Molekülen.

ziell mit längerer Kettenlänge ab. Eine Ausnahme zu diesem Trend stellen 1-Hexanol und 1-Heptanol dar. Diese beiden linearen Alkohole weisen eine größere Relaxationsstärke als 1-Pentanol und 1-Octanol auf. Dies deutet darauf hin, dass 1-Hexanol und 1-Heptanol vermehrt Strukturen bilden, die ein größeres resultierendes Gesamtdipolmoment besitzen als 1-Pentanol und 1-Octanol und somit vermehrt größere lineare Anordnungen formen. Die Clusteranalyse zeigt bei 1-Heptanol ebenfalls eine verbreitete Größenverteilung, was sich auch in dem prozentualen Anteil von Clustern mit einer Clustergröße von mehr als 8 Molekülen widerspiegelt. Dies ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Der prozentuale Anteil der größeren Cluster liegt bei 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol und 1-Octanol bei 58, 63, 68 und 57% und zeigt somit einen ähnlichen Trend zu den Ergebnissen der dielektrischen Spektroskopie. Somit führt eine vermehrte Bildung von größeren Clustern, die meist aus linearen/linearen verzweigten Strukturen bestehen, zu einem größeren resultierenden Gesamtdipolmoment und zu einem erhöhten Wert der gemessenen Relaxationsstärke.

4.2.3 Untersuchung des Intensitätsverhalten des Vormaximums

In diesem Abschnitt wird der intermolekulare Teil des Struktur factors mit einer Konvention, ähnlich der einer monoatomare Flüssigkeit, dargestellt. Dieser ist im Wesentlichen proportional zur Fourier-Transformation der intermolekularen Paarverteilungsfunktion $g_{ij}(r)$

und wird im Folgenden genauer betrachtet.

Wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt, besitzt das Sauerstoff-Atom eine negative und das Wasserstoff-Atom eine positive Partiaalladung in einer Wasserstoffbrückenbindung. Dies führt bei einer charakteristischen linearen Verkettung zu einer $+ - + - +$ Anordnung (Abbildung 4.11) [122]. Aufgrund der neutral geladenen Kohlenstoffketten, die an den Hydroxy-Gruppen gebunden sind, wird diese Anordnung unterbrochen. Somit bilden die Hydroxy-Gruppen Cluster, die von ihren Kohlenstoffketten umgeben sind. Die intermolekulare

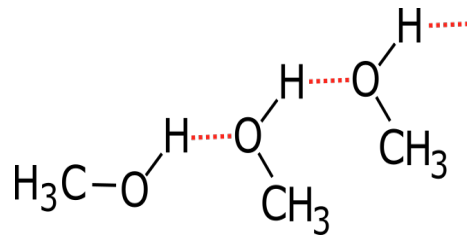


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung einer Kettenanordnung

Paarverteilungsfunktion $g_{ii}(r)$ für die Korrelationen zwischen gleichartigen Atomen (i) (Abbildung 4.12), zeigt ein hohes Maximum bei kleinem r , gefolgt von abflachenden verringerten Korrelationen aufgrund geringerer Nachbarschaft gleichartiger Atome. Die Ma-

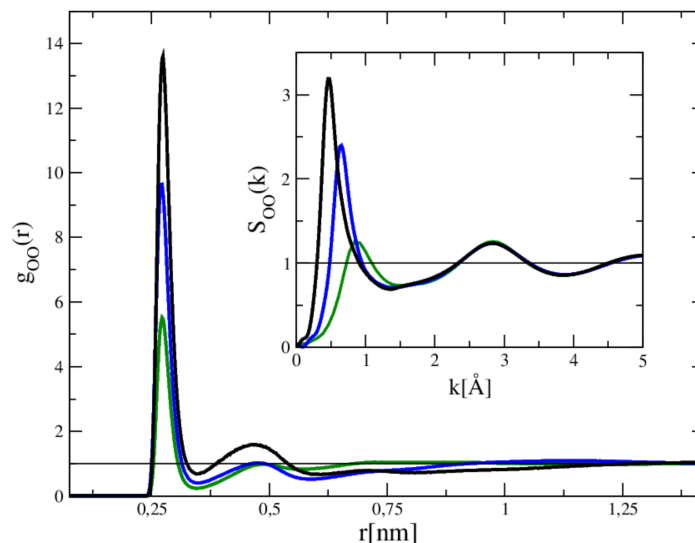


Abbildung 4.12: Sauerstoff-Sauerstoff-Korrelationsfunktionen $g_{OO}(r)$ des OPLS-Modells für ausgewählte lineare Alkohole (Ethanol (grün), 1-Pentanol (blau) und 1-Octanol (schwarz)). Übernommen mit Genehmigung von [31]. Copyright © 2021 American Chemical Society.

xima der Paarverteilungsfunktion bilden das Vormaximum im Strukturfaktor S_{OO} [122]. Dieser ist im Einschub der Abbildung 4.12 dargestellt. Im Folgenden betrachten wir nicht nur die Strukturfaktoren von gleichen Atomen, sondern vergleichen diese mit dem Strukturfaktor von geladenen und ungeladenen Atomen.

In Abbildung 4.13 sind diese aus der Paarverteilungsfunktion berechneten Strukturfaktoren dargestellt. S_{OC_n} wurde aus der Paarverteilungsfunktion zwischen dem Sauerstoffatom

und dem letzten Kohlenstoffatom der Alkylgruppe berechnet. Die geladenen Gruppen bilden den polaren Kern. Dabei ragen die ungeladenen Gruppen nach außen und besetzen den leeren Raum. Diese beiden Gruppen antikorrelieren miteinander, was zu einem negativen Vormaximum in S_{CO_n} im Bereich des Vormaximums der OO-Korrelation führt. Dieses Maximum wird mit größer werdender Kettenlänge ausgeprägter. Bei Alkoholen

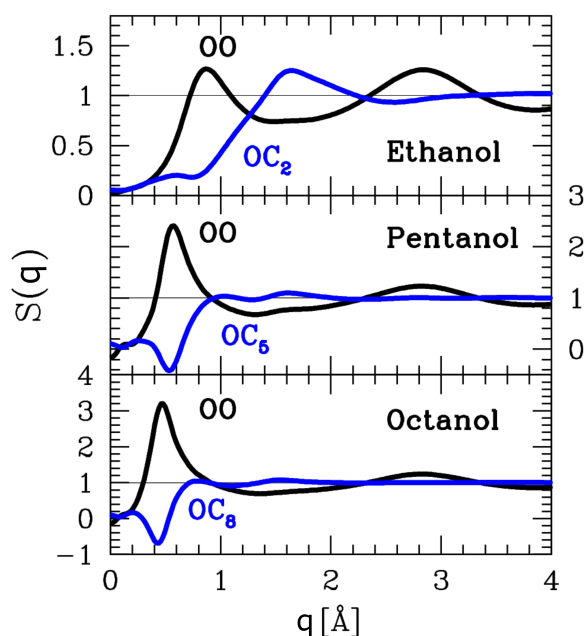


Abbildung 4.13: Sauerstoff-Sauerstoff-Strukturfaktor $S_{OO}(q)$ und der Strukturfaktor $S_{OC_n}(q)$ von dem Sauerstoffatom und dem letzten Kohlenstoffatom der Kette, für ausgewählte lineare Alkohole (Ethanol, 1-Pentanol und 1-Octanol). Übernommen mit Genehmigung von [31]. Copyright © 2021 American Chemical Society.

mit kleiner Kohlenstoffkette ist die negative Intensität des Vormaximums gering. Die Alkylgruppen der längeren Alkohole sind hingegen stark antikorreliert mit der Kopfgruppe und zeigen ein deutlich negatives Maximum.

In Abbildung 4.14 werden alle Atom-Atom-Strukturfaktoren der gleichen, wie auch der gemischten Korrelationen (geladen/ungeladen Atome) dargestellt. Die grauen Strukturfaktoren zeigen die Beiträge der Alkyl-Alkyl Korrelationen. Die Kohlenstoffatome, die in der Nähe der Hydroxy-Gruppe sind, geben einen positiven Beitrag zum Vormaximum, wohingegen die Korrelationen zwischen den nachfolgenden Kohlenstoffatomen negative Maxima aufweisen. Die blauen Strukturfaktoren zeigen den positiven Anteil der OO-Korrelation und die grünen Beiträge bestehen aus den Korrelationen zwischen der Hydroxy-Gruppe und den Kohlenstoffatomen. Diese Beiträge setzen sich aus negativen und positiven Maxima zusammen.

Im Folgenden wird die, aus den Strukturfaktoren berechnete, Intensität dargestellt (Abbildung 4.14). Der Einfluss des negativen Maximums wird bei Alkoholen mit längeren Kohlenstoffketten dominanter. Da sich die Gesamtintensität aus der Summe aller Struk-

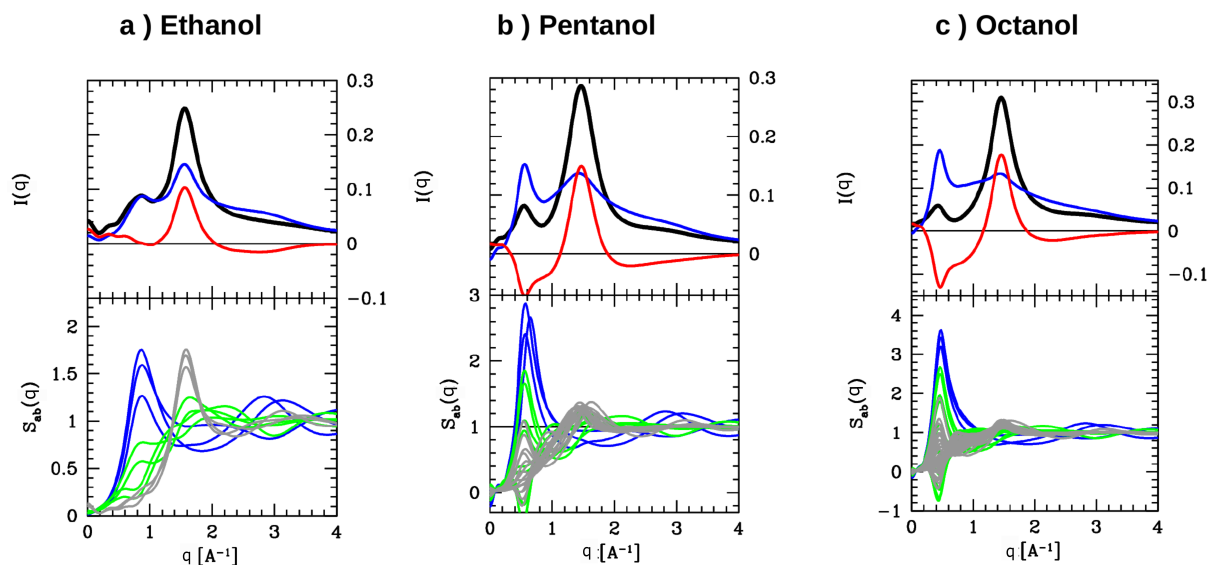


Abbildung 4.14: Streuintensitäten $I(q)$ (oben) und alle entsprechenden Atom-Atom-Strukturfaktoren $S_{ij}(q)$ für das OPLS-Modell von 3 Alkoholen (Ethanol, 1-Pentanol und 1-Octanol). Die oberen Graphen zeigen gleichermaßen die $I_{OO}(q)$ und $I_{CC}(q)$ in Blau und die Beiträge $I_{CO}(q)$ in Rot. Die unteren Graphen zeigen die Beiträge der Hydroxy-Atome in Blau, die Beiträge der Alkyl-Schwanzkohlenstoffatome in Grau und die Beiträge der Kreuzkorrelationen (OC) in Grün. Übernommen mit Genehmigung von [31]. Copyright © 2021 American Chemical Society.

turfaktoren zusammensetzt, führt dies zu einer Abnahme der Intensität des Vormaximums mit zunehmender Kohlenstoffkettenlänge. Somit führen die starken Antikorrelationen der Alkylketten bei längeren Alkoholen zu einer Bildung von negativen Maxima und sorgt in den Streuintensitäten zu einer Reduzierung der Intensität ab einer Kettenlänge von $n > 4$.

5 Strukturbildung in n-Octanolen

Die Isomere des Octylalkohols sind Alkohole mit insgesamt acht Kohlenstoffatomen und nur einer OH-Gruppe, wobei in diesem Kapitel die Variation der Position der Hydroxy-Gruppe auf die supramolekulare Struktur im Fokus steht. Hierzu wird eine Kombination aus XRD Experimenten, dielektrischer Spektroskopie und MD Simulationen verwendet, um die Änderungen der Mikrostruktur in Abhängigkeit der Temperatur des linearen 1-Octanols und seiner verzweigten Isomere (2-, 3- und 4-Octanol) zu untersuchen. Die intermolekulare Strukturbildung wird unter anderem von der molekularen Architektur des Alkohols bestimmt und kann systematisch mit diesem Modellsystem analysiert werden. In verschiedenen Studien [17–19, 21] wurde festgestellt, dass die Strukturbildung der verschiedenen Clustertypen von thermodynamischen Bedingungen und der molekularen Architektur der Flüssigkeit abhängt. Neuere dielektrische Untersuchungen unterstützen diese Annahme über die Berechnung des Kirkwood-Faktors g_K von nM3H (n-Methyl-3-Heptanol) mit $n=3,4,5,6$ [16] und zeigen, dass sich die Stärke des Gesamtdipolmoments der verzweigten Alkohole mit Verringerung der Temperatur erhöht. Dieses Verhalten lässt sich mit einem temperaturabhängigen Übergang von zyklischen zu linearen Strukturen interpretieren, welcher sich mit steigender sterischer Hinderung in den Bereich kleinerer Temperaturen verschiebt. Diese Ergebnisse werden im Folgenden durch die Analyse des linearen Octanols und seiner verzweigten Isomere ergänzt und mittels MD Simulationen interpretiert.

Der lineare Octylalkohol wurde bereits in einigen Studien [22, 27, 114] untersucht, da dieser Alkohol u.a. häufig als Membranmimetikum eingesetzt wird. Bei primären Alkoholen wird davon ausgegangen, dass die Bildung von linearen Anordnungen dominiert, da die OH-Gruppe für weitere Wasserstoffbrückenbindungen leicht zugänglich ist. Die hydrophoben Kohlenstoffketten sind hierbei nach außen gerichtet, wohingegen die hydrophilen OH-Gruppen einen polaren Kern bilden. Studien [5, 114] zeigen jedoch, dass 1-Octanol nicht nur lineare Strukturen bildet, sondern auch komplexere Strukturen, wie Lassos, zyklische oder linear/zyklisch verzweigte Anordnungen. Wenn die OH-Gruppe bei den verzweigten Isomeren weiter zum Zentrum des Moleküls angeordnet ist, werden im Gegensatz zu 1-Octanol vermehrt kleine Ringstrukturen als ausgedehnte Netzwerke begünstigt. Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Maximumsanalyse der XRD Experimente und die Auswertung des Debye-Prozesses Aufschluss über die temperaturabhängige

Alkohol	n	Reinheit [%]	Lieferant	T_g [K]	T_m [K]	Dichte ρ [g/cm ³]
1-Octanol	8	$\geq 99,7$	Sigma Aldrich	149 [109]	258 [123]	$0,8251 \pm 0,0001$
2-Octanol	8	$\geq 99,5$	Sigma Aldrich	166 [110]	241 [123]	$0,8197 \pm 0,0001$
3-Octanol	8	$\geq 99,5$	Sigma Aldrich	-	228 [123]	$0,8236 \pm 0,0001$
4-Octanol	8	$\geq 97,0$	Sigma Aldrich	-	232 [123]	$0,8201 \pm 0,0001$

Tabelle 5.1: Untersuchtes Probensystem der Alkohole mit Anzahl der Kohlenstoffe (n), Reinheit der Stoffe [%], Lieferant, Glasübergangstemperatur T_g [K], Kristallisationstemperatur T_m [K] und der Dichte ρ , gemessen mit dem Dichteschwinger [g/cm³].

strukturelle Veränderung geben und werden auf den Grundlagen der Clusteranalyse der MD Simulationen bei Raumtemperatur diskutiert.

Die Eigenschaften der untersuchten Alkohole sind in der Tabelle 5.1 aufgeführt. Mit längeren effektiven Kohlenstoffketten verschiebt sich die Kristallisationstemperatur zu höheren Temperaturen. Aus diesem Grund wird die minimale Temperatur der XRD Messungen unter Berücksichtigung der Kristallisationstemperatur T_m festgelegt, sodass der Temperaturbereich des Alkohols variiert. Insgesamt wird in einem maximalen Temperaturbereich von 244 K bis 381 K mit einer Schrittweite von 3,5 K gemessen.

5.1 Diffraktionsexperimente bei Raumtemperatur

Die bei Umgebungsbedingungen gemessenen Beugungsmuster $I(q)$ der Octanol Isomere sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Das Vormaximum bei $q < 6,5 \text{ nm}^{-1}$ ist deutlich sichtbar und vom Hauptmaximum getrennt. Die Position des Vormaximums q_{pp} der Octanole

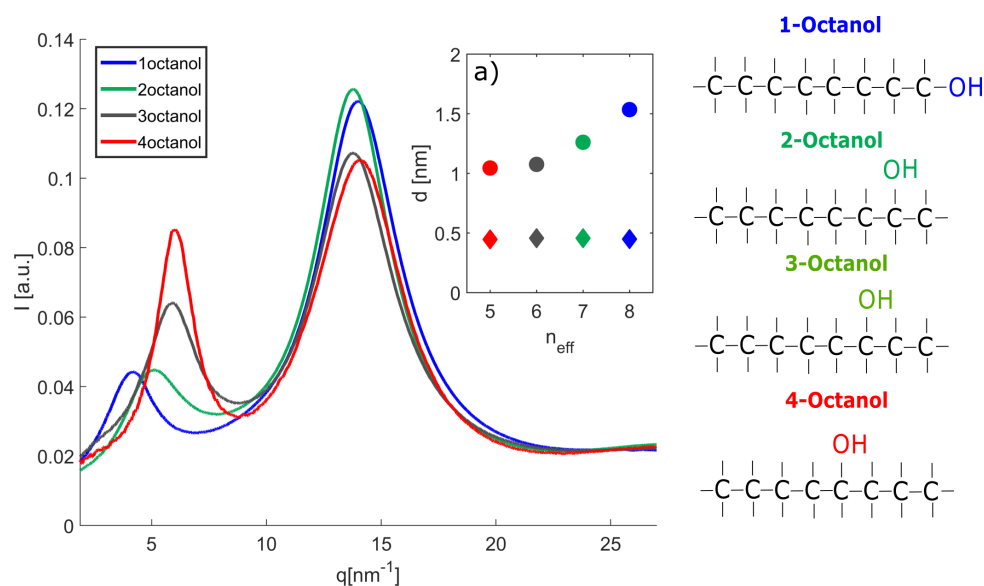


Abbildung 5.1: Streuintensitäten von n -Octanol mit $n=1,2,3,4$. a) mittlerer Abstand $d = \frac{2\pi}{q_{\text{max}}}$ aufgetragen gegen die effektive Kohlenstoffkettenlänge n_{eff} .

verschiebt sich zu höheren q -Werten mit abnehmender effektiver Länge n_{eff} der Alkylkette

und zunehmender Verzweigung. Gleichzeitig nimmt die Intensität zu. n_{eff} gibt die Anzahl der Kohlenstoffatome der längsten Kette, ausgehend von der Hydroxy-Gruppe, an. Die Position des Hauptmaximums bleibt hingegen bei allen Alkoholen nahezu konstant, wobei sich ein ähnliches Verhalten der maximalen Intensität für 1-, 2-Octanol und 3-, 4-Octanol zeigt.

Über die Gleichung $d_{\text{pp}} = 2\pi/q_{\text{pp}}$ lässt sich der von den Kohlenstoffketten begrenzte Abstand der Cluster beschreiben (Abbildung 5.1 Einschub). Dieser korreliert mit der Größe der Meta-Objekte und ist somit stark abhängig von der vorliegenden Mikrostruktur des Alkohols, sodass durch den nicht linearen Verlauf der Position des Vormaximums davon ausgegangen werden kann, dass bei Raumbedingungen bereits eine unterschiedliche strukturelle Zusammensetzung der stark verzweigten Alkohole (3- und 4-Octanol) und dem linearen 1-Octanol vorliegt. Bei Betrachtung der mittleren Abstände der Cluster zeigen 3- und 4-Octanol ähnliche Tendenzen, wobei 2-Octanol vermutlich eine intermediäre Struktur, bestehend aus der dominanten Struktur des linearen Octanols und der Mikrostruktur der stärker verzweigten Isomere bildet. Um eine genauere Aussage über die

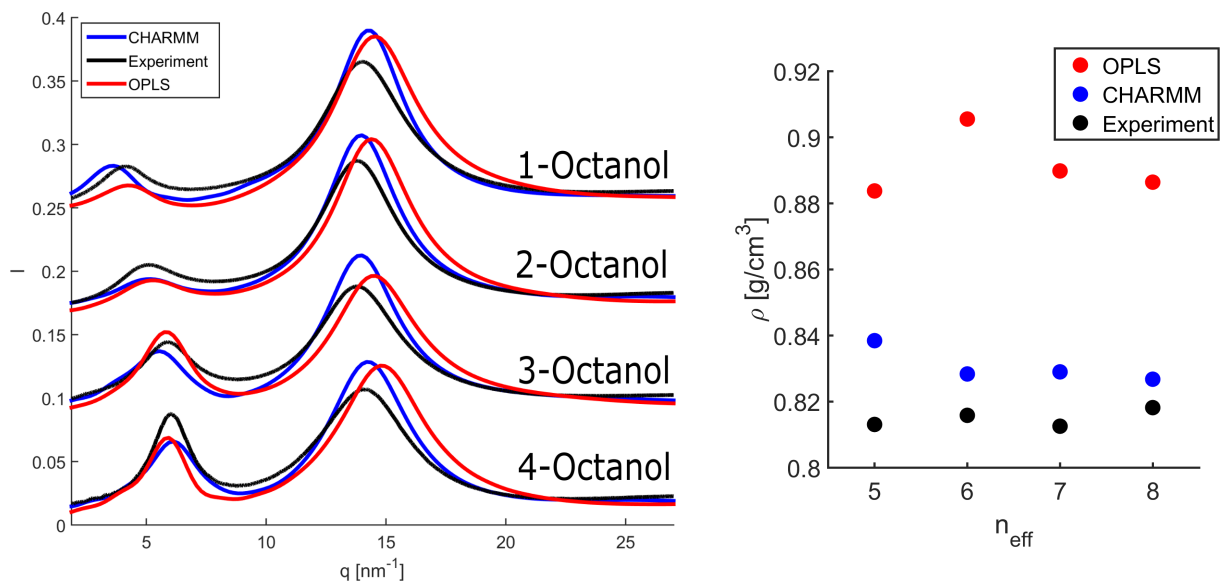


Abbildung 5.2: a) Berechnete Diffraktogramme (OPLS (grün) und CHARMM (blau)) im Vergleich zu den experimentellen Daten (schwarz). b) Dichten des OPLS (grün) und CHARMM (blau) Modells [31] im Vergleich zu den gemessenen Dichten (schwarz).

Mikrostrukturen der Octanole geben zu können, wurden MD Simulationen von den vier Alkoholen bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Kraftfeldmodell zur Berechnung dieser Streuintensitäten wurde das OPLS und das CHARMM Modell gewählt. Die berechneten Streuintensitäten sind in Abbildung 5.2 dargestellt und zeigen eine gute Reproduzierbarkeit, der im Experiment beobachteten Änderungen der verschiedenen Octanol Isomere. Für einen genaueren Vergleich werden sowohl die gemessenen als auch die berechneten Beugungsintensitäten hinsichtlich ihrer Position (q_{mp} , q_{pp}), Maximumsintensität (I_{mp} , I_{pp}) und Halbwertsbreite analysiert und in Abbildung 5.3 verglichen. Beide Modelle geben die

Trends des Vor- und Hauptmaximums in guter Übereinstimmung wieder. Jedoch werden absolut Werte des Hauptmaximums von CHARMM besser reproduziert, was auf eine realistischere Dichte in der AA-Simulation im Vergleich zum UA-Modell zurückgeführt werden kann. Die berechneten und mit dem Dichteschwinger gemessenen Dichten der Octanol Isomere sind in Abbildung 5.2 b) dargestellt. Die berechnete Dichte des OPLS Modells liegt bei allen Octanolen über den experimentell ermittelten Dichten, wohingegen die Dichte des CHARMM Modells besser mit den experimentellen Dichten übereinstimmt. Dadurch kann das CHARMM Modell die Nahordnung des Systems besser wiedergeben. Betrachtet werden im Folgenden die Ergebnisse für das Vormaximum, welches mit den

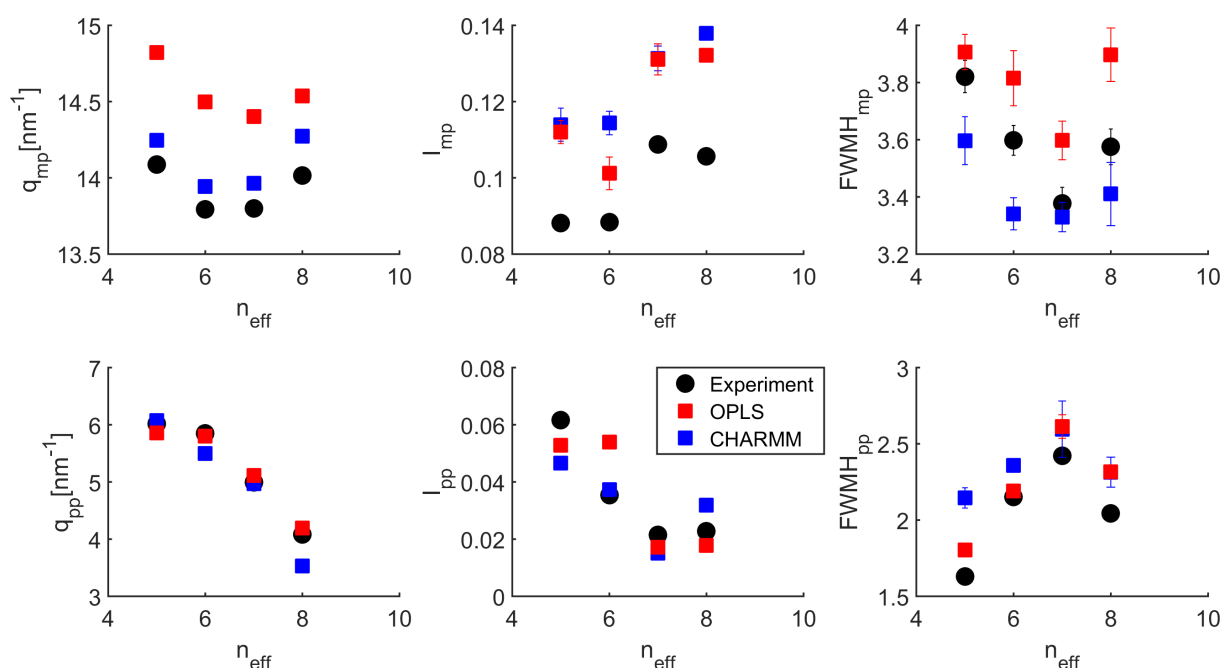


Abbildung 5.3: Ergebnisse der Analyse des Hauptmaximums (q_{mp} , I_{mp} , FWHM) und des Vormaximums (q_{pp} , I_{pp} , FWHM) der Simulationen (OPLS(rot) und CHARMM (blau)) und der experimentellen Daten (schwarz).

langreichweitigen Atom-Atom-Korrelationen zusammenhängt. Beide Modelle sind in der Lage die typischen Abstände supramolekularer Strukturen zu erfassen. Das OPLS Modell beinhaltet eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Daher erfasst das OPLS Modell die Mikrostruktur besser, wohingegen das CHARMM Modell die Nahordnung des Systems besser wiedergibt.

Im Allgemeinen verschiebt sich das Vormaximum bei zunehmender Verzweigung zu höheren q -Werten. Die Position der OH-Gruppe spielt hierbei eine entscheidende Rolle. Da die nach außen ragenden Kohlenstoffketten als „Abstandshalter“ der Cluster betrachtet werden können, liegen dementsprechend die Cluster weiter auseinander je länger die Kohlenstoffkette ist. Ist folglich die Hydroxy-Gruppe zentrierter angeordnet, verringert sich die effektive Länge der Kohlenstoffkette und der Abstand der supramolekularen Strukturen nimmt ab.

Während alle Octanole einem konsistenten Trend mit zunehmender Verzweigung folgen, d.h. abnehmende Position und Intensität und zunehmende FWHM des Vormaximums, weicht das Verhalten von 1-Octanol davon ab.

Um einen genaueren Einblick in die vorhandenen supramolekularen Strukturen der Alkohole zu erlangen, werden im Folgenden die Simulationsboxen auf die zugrundeliegende Mikrostruktur sondiert. In Abbildung 5.4 sind die Größenverteilungen als Anzahl der Mo-

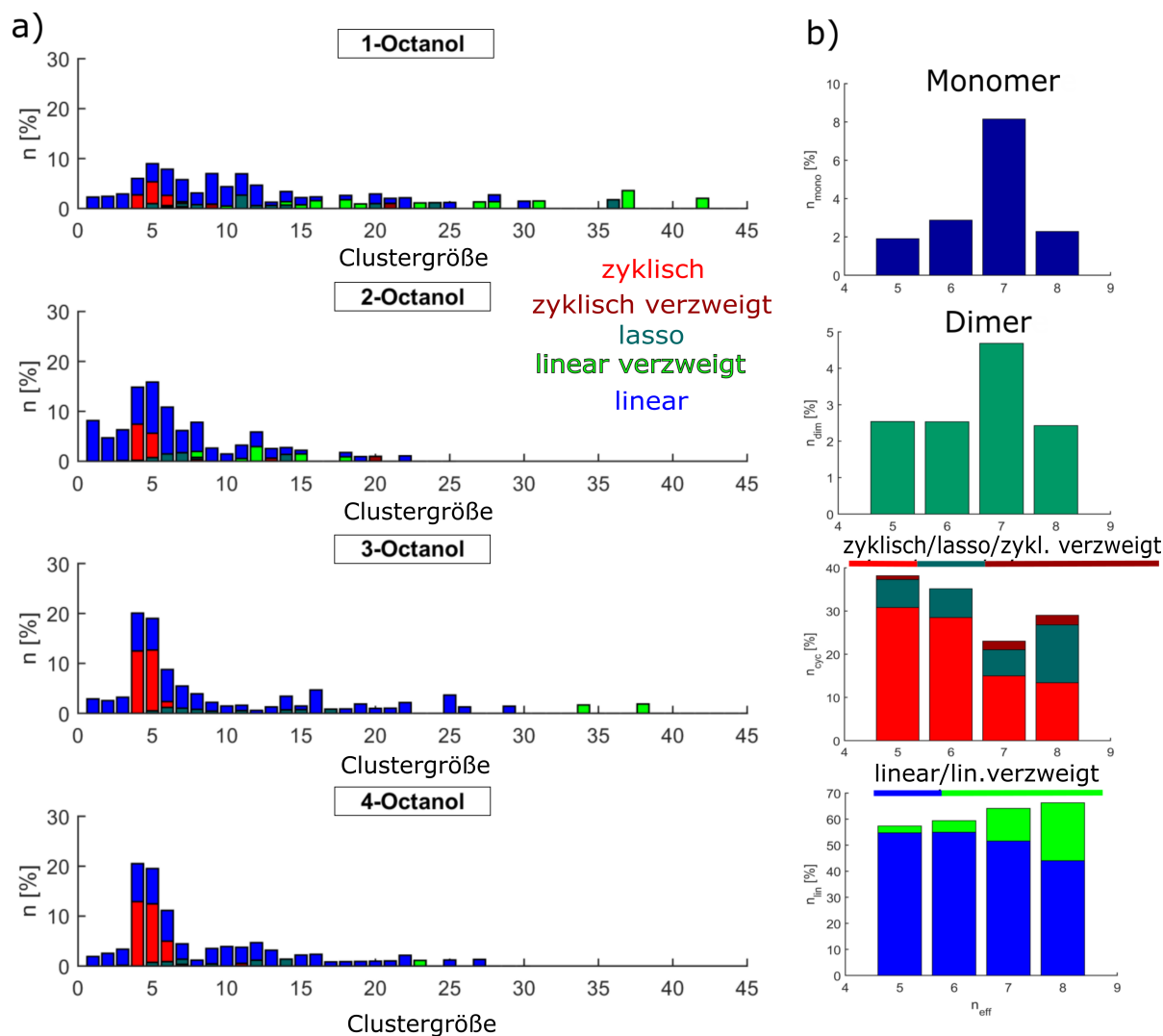


Abbildung 5.4: a) Verteilungen der wasserstoffgebundenen Cluster unter Verwendung der geometrischen Bedingungen der Wasserstoffbrückenbildungen (Kapitel 3.8). b) Prozentuale Anzahl von Monomeren, Dimeren, linearen Anordnungen, zyklischen und verzweigte Strukturen.

leküle in einer supramolekularen Anordnung gegebener Größe in Prozent der Gesamtzahl der Moleküle der vier Octanole des OPLS Modells dargestellt. Zusätzlich wurden die Cluster, wie in Kapitel 3.8 beschrieben, nach ihrer Form (zyklisch (rot), linear (blau), zyklisch verzweigt (dunkelrot), linear verzweigt (hellgrün) und lassoartig (dunkelgrün)) klassifiziert und separat dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Mikrostruktur von 1-Octanol aus weitaus komplexeren Strukturen mit größeren resultierenden Dipolmoment besteht, die größeren Clustern zuzuordnen sind. Dies zeigt sich darin, dass 64% der Moleküle sich in

Clustern aus mehr als 7 wasserstoffgebundenen Molekülen befinden, d.h. in Clustern, die keine rein zyklischen Strukturen mehr aufweisen. Für die verzweigten Alkohole ist ihr Beitrag deutlich geringer und liegt bei 33%, 38% und 36% für 2-, 3- bzw. 4-Octanol. Dies hat einen großen Einfluss auf die durchschnittliche Clustergröße, die sich von 7 Molekülen pro Cluster für 1-Octanol auf 4,0, 5,3 und 5,4 Moleküle pro Cluster im Falle von 2-, 3- und 4-Octanol ändert. Dabei bilden sich bei höherer Verzweigung mehr Cluster mit 4-5 Molekülen und weniger Cluster mit anderen Clustergrößen. Im Gegensatz dazu zeigt die Clustergrößenverteilung für das lineare Octanol einen deutlich verbreiterten Verlauf. Die definierte Verteilung der supramolekularen Anordnungen von 3- und 4-Octanol steht in Übereinstimmung mit einer Abnahme der Breite des Vormaximums und somit definierten Abständen.

Die Bedeutung der Mikrostruktur für die Interpretation dielektrischer Spektroskopiemessungen erfordert eine genauere Betrachtung des Auftretens charakteristischer supramolekularer Anordnungen, die ein unterschiedliches resultierendes Dipolmoment aufweisen. Hierzu wird die Anzahl der Moleküle der Cluster nach ihren Strukturen sortiert und prozentual in Abbildung 5.4 b) dargestellt. Hier wurde in Monomere, Dimere, lineare/linear verzweigt und zyklische/lassoartige/zyklisch verzweigte Strukturen unterteilt.

Der prozentuale Anteil der Monomere ($\approx 8\%$) und Dimere ($\approx 4\%$) ist hierbei relativ gering und unterscheidet sich nicht wesentlich zwischen den n-Octanolen. Den größten Teil stellen die linearen Cluster dar. Ihre Anzahl steigt mit abnehmenden molekularen Verzweigungen und liegt ca. bei 60%. Hierbei ist die Anzahl an linearen verzweigten Strukturen bei 1-Octanol größer als bei den anderen untersuchten Alkoholen. In der Abbildung 5.4 zeigt sich, dass die Mehrheit dieser Verzweigungen bei den größeren Clustern auftritt.

Der prozentuale Anteil der zyklischen Anordnungen steigt entgegengesetzt zu dem Anteil der linearen Strukturen. Der Beitrag der zyklischen Strukturen beträgt 23-29% für 1- und 2-Octanol und steigt auf bis zu 38% für 4-Octanol. Es gibt somit deutlich mehr zyklische Strukturen bei 3- und 4-Octanol mit einer Clustergröße von 4-5 Molekülen.

Zusammenfassend lässt sich schließen, dass 3- und 4-Octanol eine relativ definierte Clusterverteilung mit einer dominierenden Clustergröße von 4-5 Molekülen, mit dem vermehrten Auftreten von zyklischen Clustern, zeigen. 1-Octanol weist die größte Vielfalt an Struktureinheiten und den größten Beitrag an strukturellen Anordnungen mit großem resultierendem Dipolmoment auf. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit bestehenden Studien von Stephenson et al [114]. Mit zunehmender Verzweigung wird angenommen, dass sich aufgrund sterischer Hinderung häufiger zyklische Strukturen bilden [5, 114]. Folglich wird ein unterschiedliches dielektrisches Verhalten dieser Isomere erwartet [27].

Vor dem Vergleich mit den Ergebnissen der dielektrischen Spektroskopie werden die Ergebnisse der Clusteranalyse des CHARMM Modells den Ergebnissen des OPLS Modells gegenübergestellt. Die Clusteranalyse des CHARMM Modells zeigt auf Grund der La-

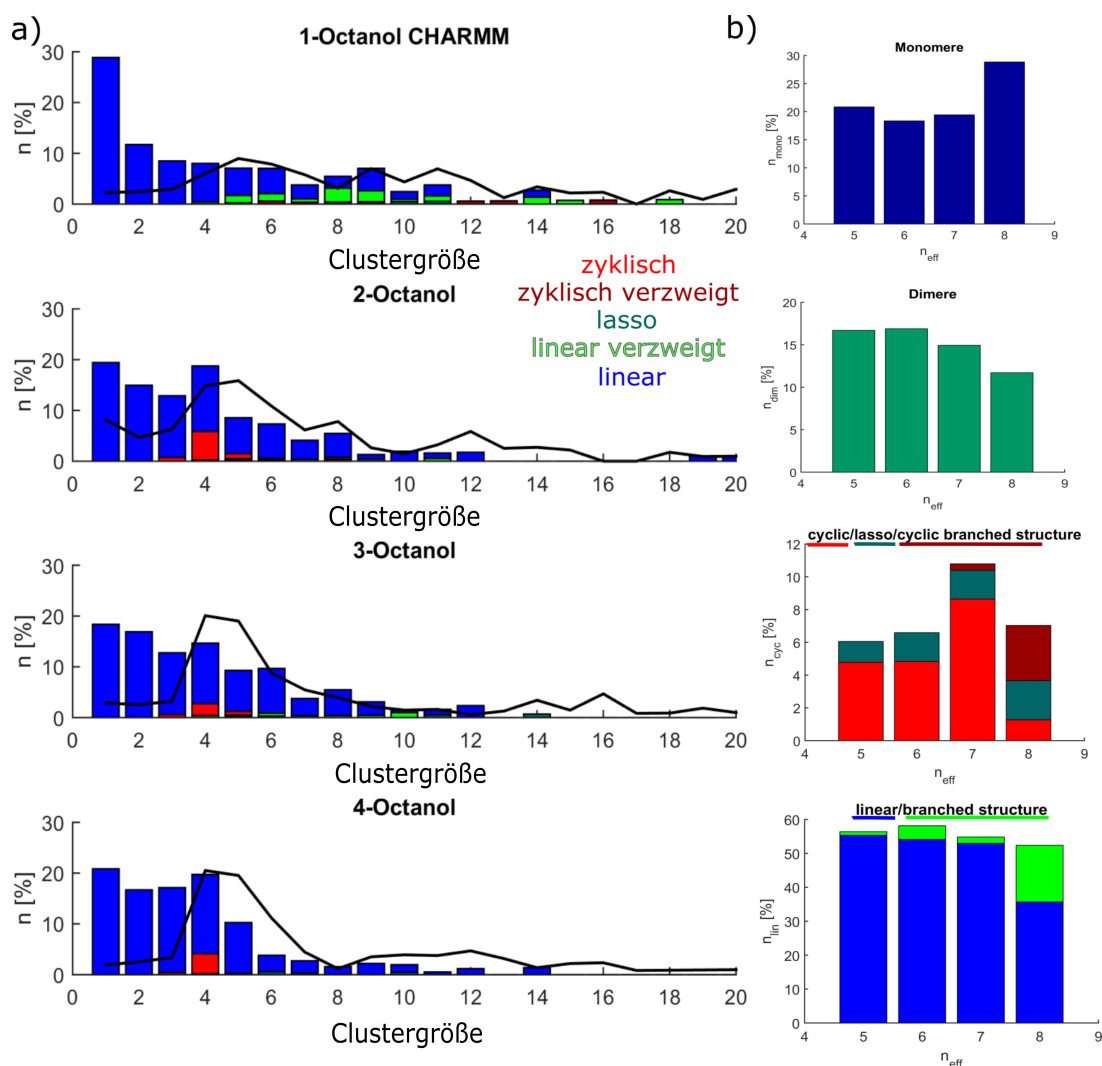


Abbildung 5.5: a) Verteilungen der wasserstoffgebundenen Cluster unter Verwendung der geometrischen Bedingungen der Wasserstoffbrückenbindungen. Zum Besseren Vergleich markiert die schwarze Linie die Ergebnisse der Clusteranalyse des OPLS Modells. b) Prozentuale Anzahl von Monomeren, Dimeren, lineare Anordnungen, zyklische und verzweigte Strukturen.

dungsverteilung des AA-Modells einen stärkeren Beitrag für Monomere (18-29%) und Dimere (12-17%). Bei dem OPLS Modell liegen die Werte für Monomere und Dimere bei $\approx 8\%$ und $\approx 4\%$. Ein Überblick der Ergebnisse der Clusterverteilung ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Zum besseren Vergleich der Kraftfelder wurden die Ergebnisse der Clusteranalyse des OPLS Modells in die Graphik hinzugefügt. Grundsätzlich bestätigt das CHARMM Modell die strukturellen Besonderheiten des 1-Octanols. Es bilden sich bei beiden Modellen vermehrt längere und verzweigte Strukturen. Bei dem CHARMM Modell formen 25% der 1-Octanol Moleküle Cluster, die aus mehr als 7 wasserstoffgebundenen Molekülen bestehen. Betrachtet man die verzweigten Alkohole nimmt diese Anzahl stark ab und liegt bei 14%, 15% und 9% für 2-, 3- bzw. 4-Octanol. Bei diesen verzweigten Alkoholen zeigt sich, ähnlich wie im OPLS Modell, eine vermehrte Bildung von zyklischen Strukturen, die jedoch beim CHARMM Modell keinem systematischen Trend in

Abhängigkeit der effektiven Kettenlänge folgt. Dabei beträgt der maximale prozentuale Anteil von zyklischen Clustern 10% (2-Octanol), wohingegen er bei dem OPLS Modell bei $\approx 40\%$ für 4-Octanol liegt.

Für eine genauere Einschätzung der Ungenauigkeit der simulierten Daten zu den experimentellen Ergebnissen betrachten wir im Folgenden die Abweichung der Position der Maxima (Abbildung 5.6). Die durchschnittliche Abweichung der Position des Hauptmaximums für das CHARMM Modell beträgt $0,18 \text{ nm}^{-1}$, wobei sie bei dem OPLS Modell bei $0,64 \text{ nm}^{-1}$ liegt. Das CHARMM Kraftfeld beschreibt somit das Hauptmaximum, auf Grund der adäquaten Berechnung der Dichte, genauer als das OPLS Modell. Das Vormaximum hingegen wird besser vom OPLS Modell beschrieben. Die durchschnittliche Abweichung liegt hier bei nur $0,11 \text{ nm}^{-1}$. Bei dem CHARMM Modell ist sie doppelt so groß und liegt bei $0,25 \text{ nm}^{-1}$. Das OPLS Modell kann somit das Vormaximum genauer wiedergeben und ist somit besser geeignet, um die Mikrostruktur des Systems zu beschreiben. Im Folgenden wird ergänzend zu den OPLS-Ergebnissen die Veränderung der

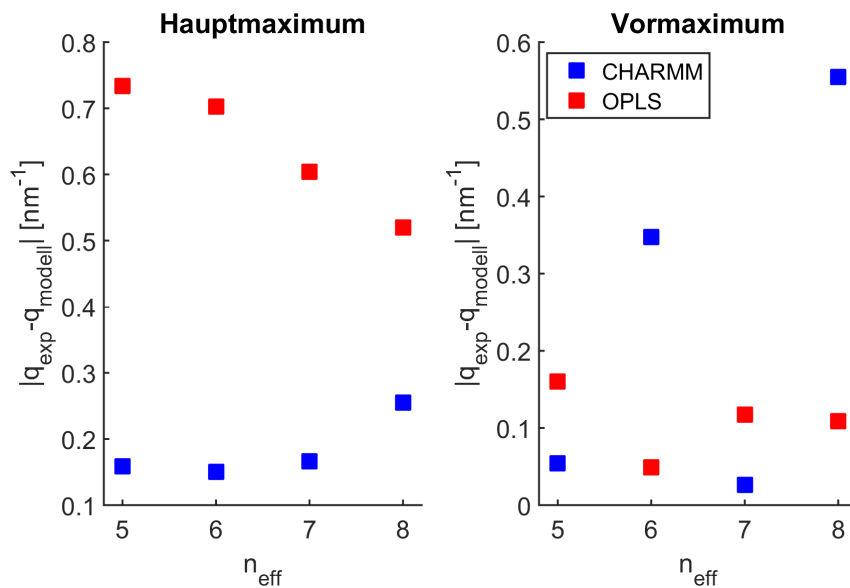


Abbildung 5.6: Darstellung der Abweichung der experimentellen und berechneten Daten des Vor- und Hauptmaximums.

Struktur in Abhängigkeit der Temperatur mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie und den XRD Experimenten betrachtet.

5.2 Temperaturabhängige Untersuchungen

5.2.1 Experimente der dielektrischen Spektroskopie

Die komplexe Dielektrizitätskonstante $\epsilon^*(\nu) = \epsilon'(\nu) - i\epsilon''(\nu)$ wurde als Funktion der Frequenz ν mit dem Alpha-Analysator von Novocontrol und einem Analysator E4991A gemessen (siehe Kapitel 3.4). Der Realteil $\epsilon'(\nu)$ ist proportional zur reversibel gespeicherten Energie, wobei der Imaginärteil $\epsilon''(\nu)$ proportional zur dissipierten Energie ist. Die Messdaten wurden, wie in Kapitel 3.7 beschrieben, behandelt. Der Realteil der Hochfre-

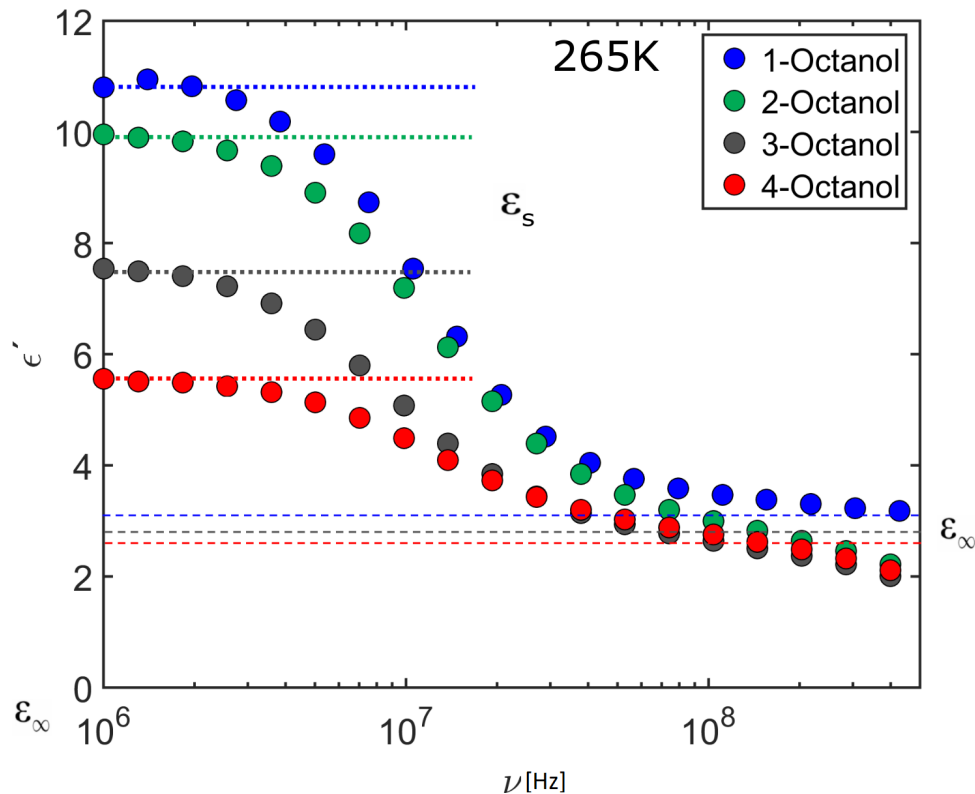


Abbildung 5.7: Realteil der Permittivität bei einer Temperatur von 265 K, das ϵ_∞ und ϵ_s wurde zur Veranschaulichung in den Plot integriert.

quenzspektren, gemessen bei $T=265$ K, ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Hierbei lässt sich aus dem rechtsseitigen Plateau der Wert für ϵ_∞^{Debye} ermitteln. Nach der Anpassung an die Niederfrequenzdaten (siehe Kapitel 3.4) liegt dieser Wert für 1-, 2-, 3- und 4-Octanol bei $\epsilon_\infty^{Debye}=3,15, 2,82, 2,77$ und $2,75 \pm 0,1$ und stimmt mit Daten der Referenzen [27, 124] überein. Zur Berechnung des Kirkwood-Faktors wird im Folgenden der Wert der statischen Permittivität benötigt. Dieser lässt sich aus dem Real- und Imaginärteil der Hochfrequenzdaten, wie auch aus dem Realteil der Niederfrequenzmessungen ermitteln. Zur Analyse der Hochfrequenzspektren kann die statische Permittivität aus dem Verlustspektrum über den Wert der Relaxationsstärke mit $\epsilon_s = \Delta\epsilon + \epsilon_\infty$ berechnet werden. Für eine detailliertere Untersuchung kann die Cole-Davidson Funktion verwendet werden, um das

asymmetrische Verlustmaximum über den gesamten Temperaturbereich zu beschreiben. Die Fläche unterhalb des Maximums entspricht dabei der Relaxationsstärke und ist ebenfalls gleichzusetzen mit der Stufenhöhe im Realteil. Hierbei entspricht das höhere Plateau dem Wert der statischen Permittivität. Auf Grund des begrenzten Frequenzbereichs der Hochfrequenzmessung liefert die Bestimmung von ϵ_s aus dem Realteil genauere Ergebnisse bei höheren Temperaturen, wohingegen die Analyse des Verlustspektrums bei niedrigen Temperaturen eine exaktere Auswertung ermöglicht. Die Spektren verschieben sich bei hohen Temperaturen zu größeren Frequenzen und bei niedrigen Temperaturen zeigt sich der gegenteilige Trend. Da sich das Plateau im Realteil zu niedrigeren Frequenzen bei niedrigeren Temperaturen verschiebt, bietet es sich an, die statische Permittivität aus den Niederfrequenzdaten zu analysieren. Diese sind in Abbildung 5.8 dargestellt und die Ergebnisse der Analyse werden im nachfolgenden zur Berechnung des Kirkwood-Faktors genutzt. Für alle Isomere verschiebt sich die statische Permittivität zu größeren Werten

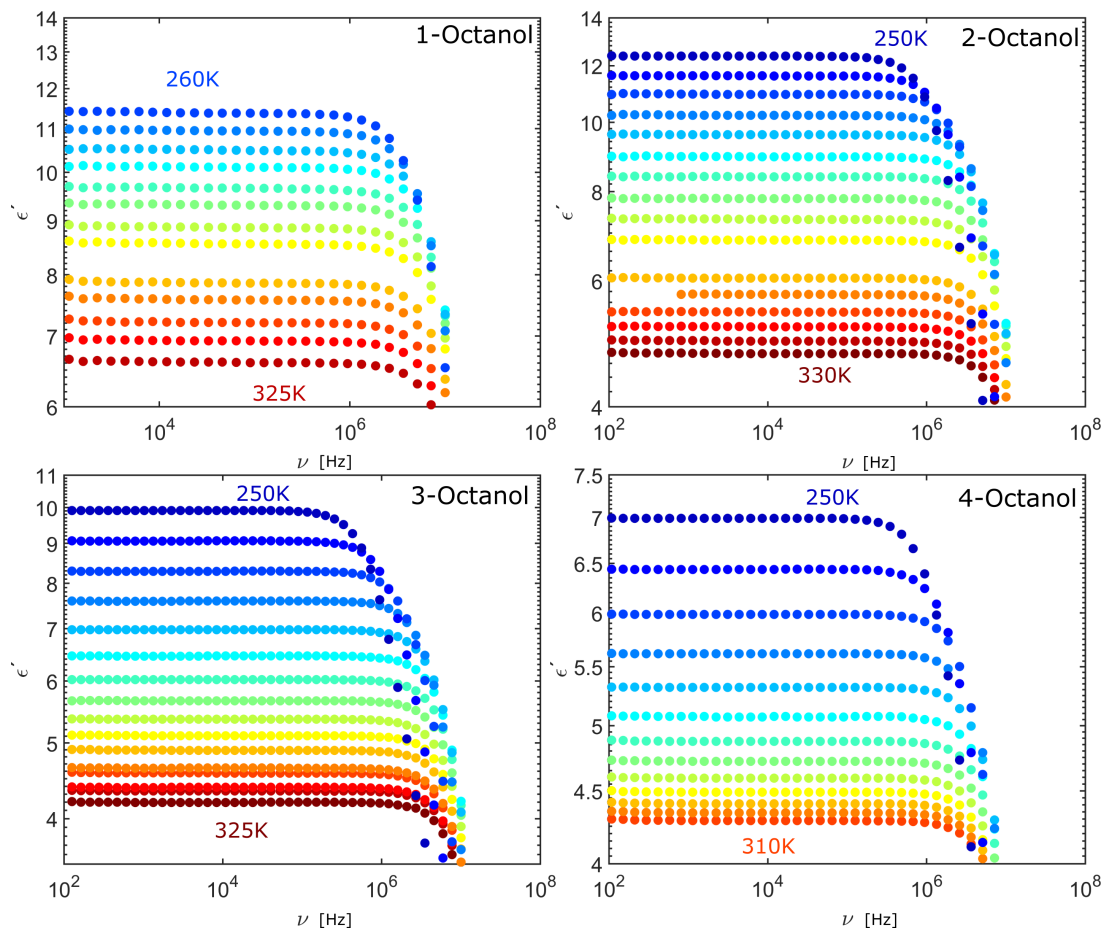


Abbildung 5.8: Realteil der Permittivität der Niederfrequenzmessung von n-Octanol in einem maximalen Temperaturbereich von 250 bis 330 K.

und die entsprechende Relaxationsstärke steigt somit mit abnehmender Temperatur, was auf eine langsamere Dynamik bzw. ein größeres effektives Dipolmoment hinweist. Basierend auf dieser Analyse wurde der Kirkwood-Faktor nach Gleichung 2.33 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Der Kirkwood-Faktor aller Octanol

Isomere steigt systematisch mit abnehmender Temperatur an. Der Wert des Kirkwood-Faktors ändert sich von $g_K < 1$ und $g_K > 1$ systematisch mit größerer Verzweigung zu tieferen Temperaturen. Dies kann als temperaturbedingte Änderung der Mikrostruktur interpretiert werden. Die Veränderung des resultierenden Dipolmoments findet bei 2-, 3- und 4-Octanol bei Temperaturen von 305 K, 276 K bzw. $252 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$ statt. Für 1-Octanol wurde mit Hilfe einer linearen Anpassung die Annäherung an den Grenzwert $g_K = 1$ approximiert. Dieser liegt bei $328 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$. Während für $g_K < 1$ supramolekulare Assoziationen dominieren, die nur ein kleines resultierendes Dipolmoment aufweisen, treten für $g_K > 1$ Strukturen mit paralleler Dipolausrichtung und größeren Gesamtdipolmoment auf. $g_K = 1$ bezeichnet den Grenzfall, in dem nur Monomere zu den dielektrischen Spektren beitragen. Diese Veränderung der Mikrostruktur, die man anhand der Ergebnisse

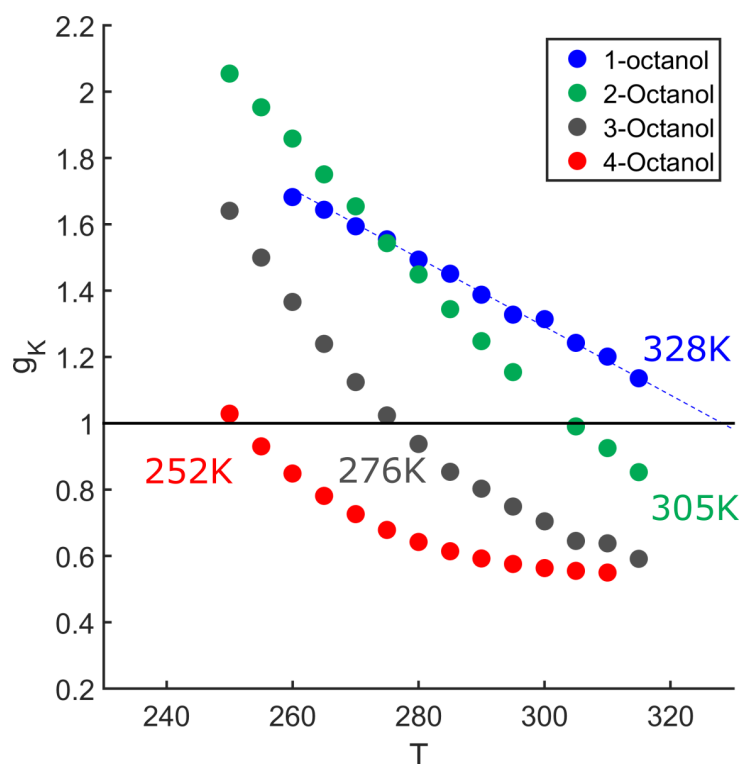


Abbildung 5.9: Kirkwood-Faktor der vier Alkohole. Die schwarze Linie markiert den Grenzfall $g_K = 1$.

der dielektrischen Spektroskopie annehmen würde, wird im nachfolgenden Kapitel mittels temperaturabhängiger Diffraktionsexperimente genauer untersucht.

5.2.2 Temperaturabhängige Diffraktionsexperimente

Abbildung 5.10 a) zeigt die Diffraktogramme im angegebenen Temperaturbereich von 244 K-381 K. Zur besseren Übersicht wurden diese Daten auf der y-Skala verschoben. Die Position des Hauptmaximums verschiebt sich mit abnehmender Temperatur systematisch

zu größerem q -Werten. Im Gegensatz dazu beginnt die Position des Vormaximums mit abnehmender Temperatur zunächst zu größerem q -Werten zu wandern (Abbildung 5.10 b)), stagniert anschließend und verschiebt sich schließlich zu kleinerem q -Werten. Die Ergeb-

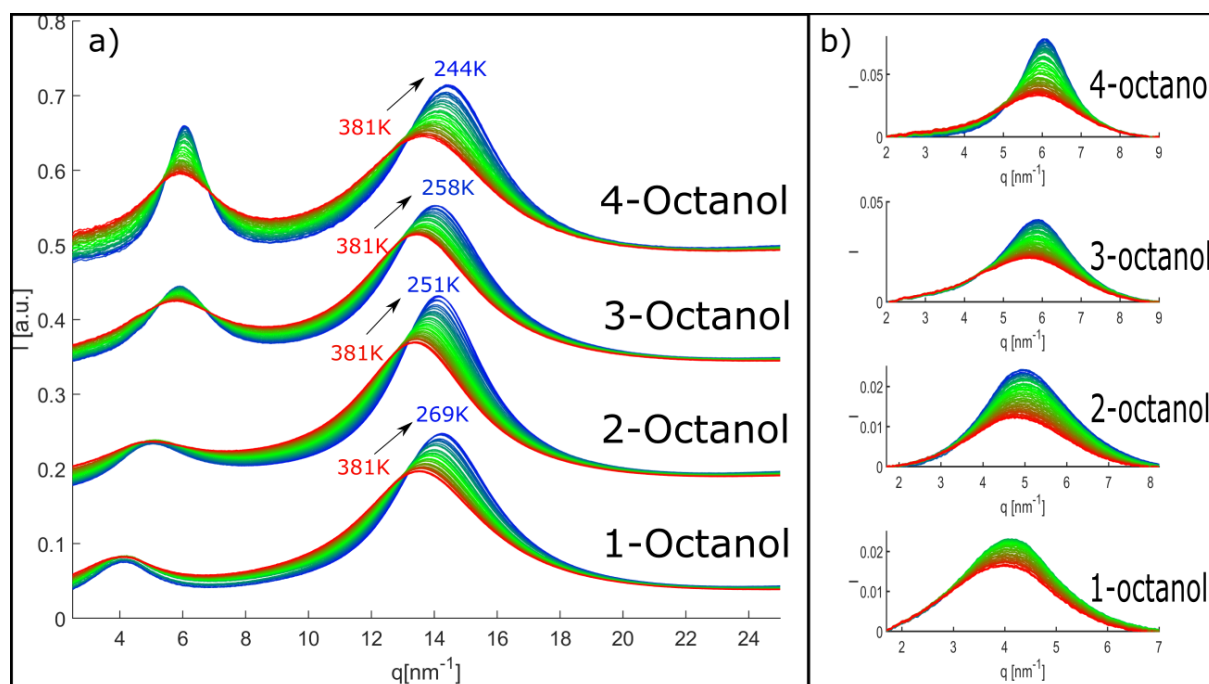


Abbildung 5.10: a) Temperaturabhängige Beugungsmuster von n-Octanol ($n=1,2,3,4$), die zur besseren Übersicht auf der y-Achse verschoben wurden. b) Darstellung der, wie in Kapitel 3.5 behandelte, isolierte Vormaximum.

nisse unter Anwendung der Maximumsanalyse werden im Folgenden genauer betrachtet. Die dazugehörigen Resultate der Analyse des Hauptmaximums und die temperaturabhängigen Dichten sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Um einen genaueren Vergleich der temperaturabhängigen Werte zu ermöglichen, wurden alle Parameter der Analyse auf den Wert bei 381 K normiert. Diese liegen für die Position des Hauptmaximums q_{mp} für 1-, 2-, 3-, 4-Octanol bei 13,51, 13,37, 13,44, 13,65 nm⁻¹, für die Intensität I_{mp} bei 0,083, 0,088, 0,077, 0,069 und für die Halbwertsbreite σ_{mp} bei 4,05, 3,72, 3,86, 4,24 nm⁻¹ (siehe Anhang 9.3.2). Die Ergebnisse der Analyse des Hauptmaximums zeigt bei allen Alkoholen einen ähnlichen Verlauf. Das Maximum verschiebt sich mit abnehmender Temperatur zu größeren q -Werten und wird definierter, während die Intensität zunimmt, ein Verhalten, das mit zunehmender Dichte der Flüssigkeiten (Abbildung 5.11c)) mit besser definierten Kontakt-Paar-Korrelationen übereinstimmt.

Zur Betrachtung der temperaturabhängigen Veränderung der Mikrostruktur werden die Ergebnisse des Vormaximums genauer erläutert und in Abbildung 5.12 dargestellt. Alle Parameter wurden ebenfalls zum besseren Vergleich der relativen Änderungen auf ihre bei 381 K ermittelten Werte normiert, d.h. 3,96, 4,78, 5,64, 5,87 nm⁻¹ für q_{pp} , 0,0295, 0,024, 0,048, 0,071 für I_{pp} und 2,35, 2,65, 2,68, 2,27 nm⁻¹ für σ_{pp} im Falle von 1-, 2-, 3-,

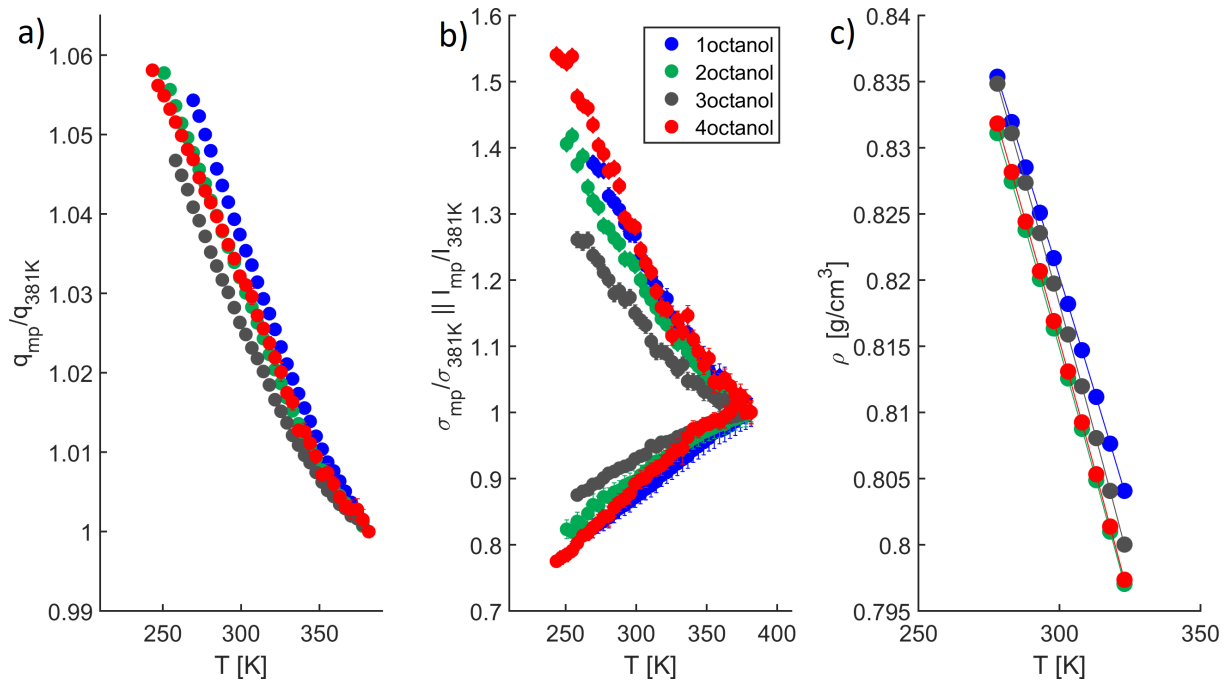


Abbildung 5.11: Ergebnisse der Analyse des Hauptmaximums. a) Position des Maximums normiert auf die Position der maximalen Temperatur. b) Intensität (Rauten), FWHM/ σ (Kreise) der n-Octanole ebenfalls normiert auf die Werte bei 381 K und temperaturabhängige Dichten (c)) gemessen mit dem Dichteschwinger.

4-Octanol (Die absoluten Werte sind im Anhang 9.3.2 gezeigt). Im Gegensatz zum temperaturabhängigen Verlauf des Hauptmaximums zeigt sich keine konstante Verschiebung der Position zu kleineren q -Werten. Die Intensität und FWHM weichen ebenfalls von dem beobachteten Verhalten des Hauptmaximums ab.

Die Position des Vormaximums verschiebt sich zu größeren q -Werten, bis hin zu einem Maximum. Ab diesem Punkt werden die Abstände der Mikrostrukturen trotz sinkender Temperatur größer. Dieses gegensätzliche Verhalten zum Hauptmaximum und zur Dichte (Abbildung 5.11 a) und c)), lässt sich nur mit einer Strukturveränderung erklären. Da die Position des Vormaximums mit der Größe der in den Flüssigkeiten gebildeten Meta-Objekte korreliert, liefert dies einen direkten Hinweis darauf, dass sich die Mikrostruktur mit der Temperatur ändert. Dieser Strukturübergang verschiebt sich mit zunehmender Verzweigung systematisch zu niedrigeren Temperaturen. In Abbildung 5.12 a) wurden die Übergangstemperaturen des Kirkwood-Faktors markiert, bei der das resultierende Dipolmoment einen Anstieg zeigt und somit den Grenzfall von $g_K = 1$ überschreitet. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der dielektrischen Ergebnisse zu der signifikanten Änderung in der Position des Vormaximums. Die Zunahme des Abstandes der Cluster und des resultierenden Dipolmoments bei kleinen Temperaturen deutet auf eine bevorzugte Bildung von Meta-Objekten mit größerer effektiver Größe hin, z.B. ausgelöst durch eine reduzierte Interpenetration und Mobilität der Alkylketten. Diese Bildung von größeren Meta-Objekten kann ebenfalls durch Ringöffnungs-Effekte der zyklischen Strukturen ge-

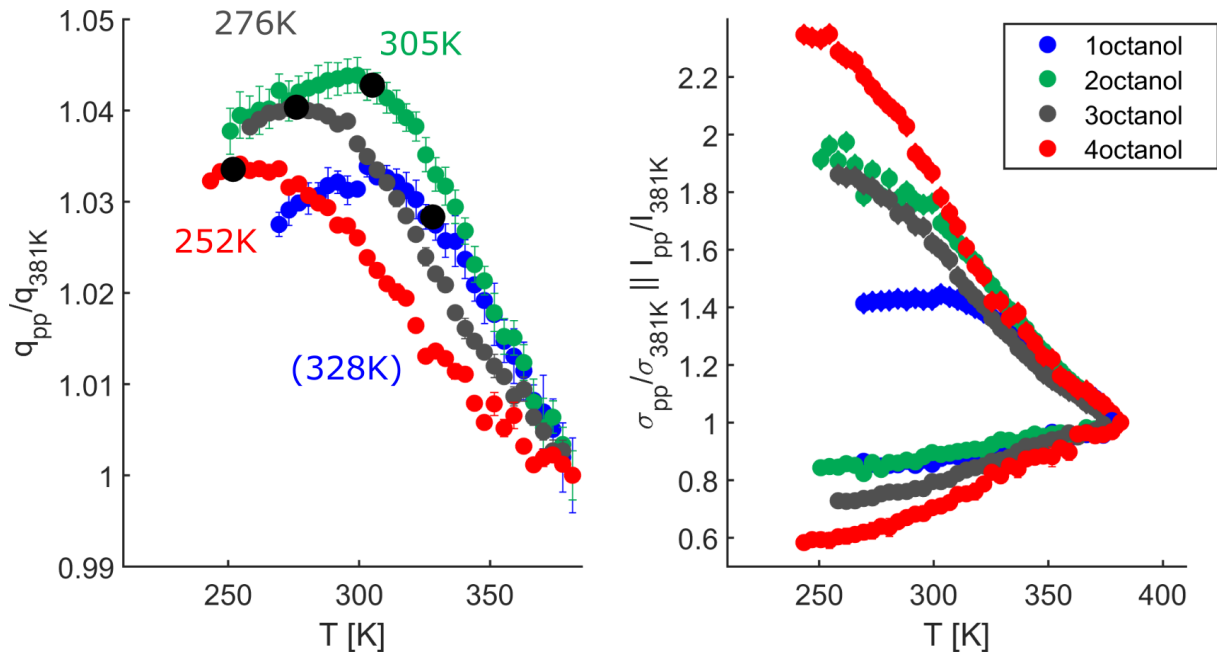


Abbildung 5.12: Ergebnisse der Analyse des Vormaximums. a) Positionen der Maxima normiert auf die Position bei 381 K. Beschriftet sind die Temperaturen des Strukturübergangs des Kirkwood-Faktors und wurden mit einem schwarzen Punkt markiert. b) Darstellung der Intensität (Rauten), FWHM/ σ (Kreise) der n-Octanole, ebenfalls normiert auf die Werte bei 381 K.

fördert werden. Die strukturelle Veränderung spiegelt sich auch in den Änderungen der Steigung für die Intensität und FWHM für Temperaturen unter 320 K wieder. Hierbei zeigt sich, dass im Hochtemperaturbereich alle Octanole ein ähnliches Verhalten aufweisen, was auf die Monomerbildung und eine erhöhte Mobilität des Moleküls zurückzuführen ist.

Es lässt sich zusammenfassen, dass sich die Mikrostruktur aller Octanole mit Abnahme

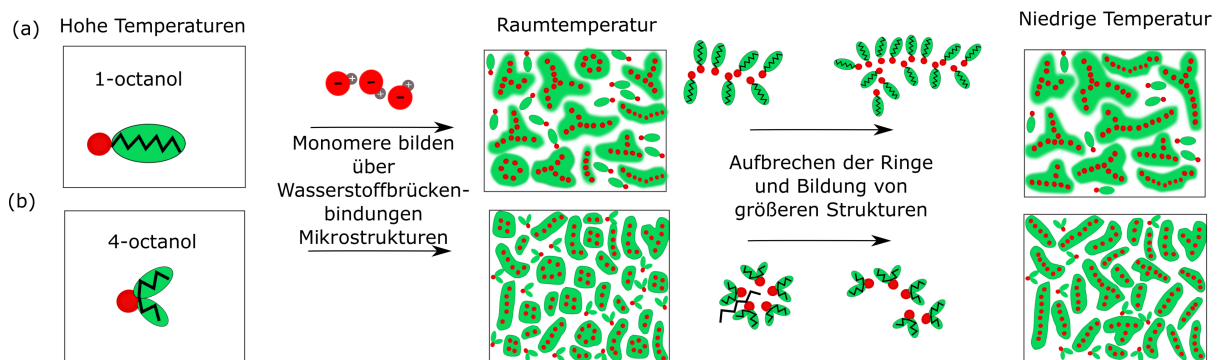


Abbildung 5.13: Schematische Darstellung der Bildung von Clustern und die temperaturabhängige Veränderung der Mikrostruktur von a) 1-Octanol und b) 4-Octanol.

der Temperatur verändert. Diese Veränderung ist in Abbildung 5.13 in einem Strukturmodell schematisch für 1- und 4-Octanol dargestellt. Hierbei besitzt 1-Octanol bei Raumtemperatur prozentual mehr größere lineare/lineare verzweigte Strukturen. Wohingegen

4-Octanol vermehrt kompakte kleinere und zyklische Anordnungen bildet. Mit sinkender Temperatur nimmt die durchschnittliche Größe der Meta-Objekte für alle Octanole ab, während sich dieser Trend ab der Übergangstemperatur umkehrt, was bei weiterer Temperaturabnahme zu einer Kristallisation der Alkohole führt. Diese strukturelle Veränderung führt in den Ergebnissen der dielektrischen Spektroskopie zu einer Erhöhung der Intensität des Debye-Maximums, d.h. größere resultierende Dipolmomente werden gebildet. Mit Einbezug der Clusteranalyse lässt sich ein Trend zur Bildung von längeren linearen oder linear verzweigten Strukturen mit abnehmender Temperatur bei allen Octanol Isomeren suggerieren. Die bereits bestehenden Cluster des 1-Octanols werden somit noch größer, was zu einem Anstieg des resultierenden Dipolmoments führt. Die verzweigten Alkohole bilden ebenfalls größere lineare/linear verzweigte Strukturen, wohingegen in diesem Fall davon ausgegangen werden kann, dass Ringöffnungseffekte zur Erhöhung der dielektrischen Antwort beitragen.

5.3 Strukturbildung von n-Octanol/Wasser-Mischungen

In diesem Abschnitt werden die supramolekularen Strukturen der n-Octanole unter Zugabe von Wasser untersucht. Die Clusteranalyse der MD-Simulation des OPLS Modells (Kapitel 5) zeigt, dass ca 2% der 1-Octanol Moleküle als Monomere vorliegen, der Rest der Octanol-Hydroxy-Gruppen gehen Wasserstoffbrückenbindungen ein. Von diesen Clustern bilden 70% der 1-Octanol Moleküle lineare und linear verzweigte Ensemble. Die restlichen Strukturen setzten sich aus zyklischen Anordnungen, Dimeren und Monomeren zusammen. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Ringen nimmt bei Zunahme der Clustergröße ab. Das bedeutet, dass größere Cluster bevorzugt aus linearen und linear verzweigten Anordnungen bestehen. Da die Anzahl der größeren Cluster bei 1-Octanol dominiert, kann bei 1-Octanol von einem Kettenbildner gesprochen werden (Abbildung 5.14 a)). Im vorherigen Kapitel wurde zudem festgestellt, dass sich bei höherer Koh-

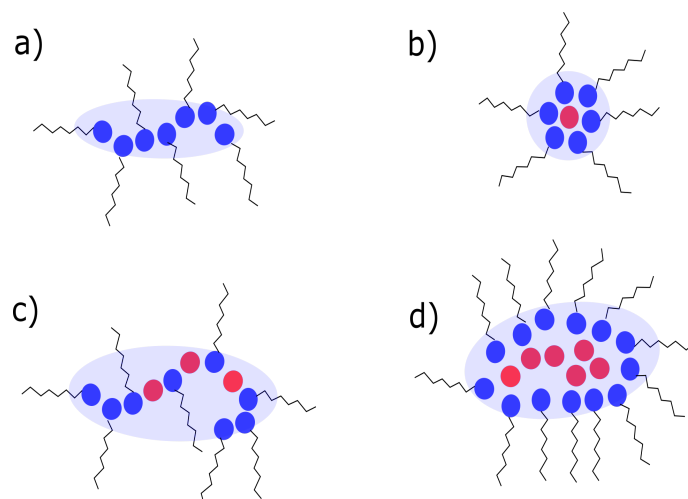


Abbildung 5.14: Schematische Darstellung von möglichen Wasseranlagerungen (rote Kreise) in den 1-Octanol Clustern.

lenstoffkettenverzweigung vermehrt zyklische Komplexe bilden. Durch den Einfluss der sterischen Hinderung nimmt die Größe der Cluster ab und es formen sich kleinere und dichter gepackte Strukturen.

Im Gegensatz zu den Alkoholen kann Wasser bis zu vier Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Dabei kommt es zur Bildung einer tetraedrischen Struktur [125, 126]. Bei Mischung der beiden Komponenten, kann der Einfluss der sterischen Hinderung, die die Strukturzusammensetzung der Alkohole beeinflusst, auf die Bindung der Wasserstoffmoleküle in Abhängigkeit der Konzentration untersucht werden.

Alkohol/Wasser Mischungen sind ein beliebtes Modellsystem für Biomembranen auf Grund der amphiphilen Eigenschaft von Alkoholen. Diese Mischungen bestehen aus dem polaren Bereich, der aus den Hydroxy-Gruppen des Alkoholmoleküls und aus Wassers gebildet wird und dem unpolaren hydrophoben Bereich, der sich durch die nach außen gerichtete

ten Kohlenstoffketten formt. Auch wenn die Mischungen aus zwei einfachen Molekülen bestehen, kann das Verhalten ihrer wasserstoffgebundenen Netzwerkstrukturen aufgrund der Konkurrenz zwischen hydrophoben und hydrophilen Wechselwirkungen sehr komplex sein. Die Eigenschaften dieser Netzwerke können durch die H₂O-Konzentration und die Kettenlänge des Mischungspartners stark beeinflusst werden [119, 127, 128]. Dielektrische Messungen zeigen, dass die Dielektrizitätskonstante bei Zugabe von Wasser zu linearen Alkoholen ab einer Kettenlänge von $n \geq 5$ [127, 129, 130] abnimmt und bei $n \leq 5$ zunimmt (Siehe Anhang 9.5). Diese Abnahme lässt sich deuten als "Depolymerisationseffekt" der Strukturen durch die Zugabe von Wasser. Hierbei wird davon ausgegangen, dass sich vermehrt tetraedrische Strukturen bestehend aus Alkohol- und Wassermolekülen mit einem niedrigen Dipolmoment bilden [128]. Bei Alkoholen mit kurzen Kohlenstoffkettenlängen fördert die Zugabe von Wasser die Erhöhung der Dielektrizitätskonstante [127, 131], was auf eine erhöhte Bildung von linearen und linear verzweigten Anordnungen hindeutet.

Im Gegensatz zu der Interpretation der Abnahme der Dielektrizitätskonstante der langkettigen Alkohol/Wasser-Mischungen, zeigen die Streuintensitäten der XRD Messungen eine deutliche Verschiebung des Vormaximums zu kleineren q -Werten und eine Erhöhung der Intensität bei steigender Wasserkonzentration [22, 132] bei 1-Octanol. Das bedeutet, dass die Abstände der supramolekularen Strukturen mit Zugabe von Wasser größer werden und dass die langreichweitigen Alkohol/Wasser Korrelationen einen positiven Beitrag zur Streuintensität zeigen. Diese Ergebnisse können durch eine Vergrößerung der vorhandenen Struktur erklärt werden. Bei einer zyklischen Grundstruktur von 1-Octanol gehen Frank et al. davon aus, dass sich die Wassermoleküle im polaren Bereich der Struktur anlagern (Abbildung 5.14 b)) [132]. MD Simulationen zeigen bei dominierenden linearen Anordnungen hingegen, dass die Strukturen durch Zugabe von Wasser entweder länger und sphärischer werden oder ein Wasser-zentriertes Aggregat innerhalb der linearen Struktur bilden. Bei dem zuerst Genannten, lagern sich die zusätzlichen Moleküle zwischen den Alkoholmolekülen an (Abbildung 5.14 c)) [22]. Die durchschnittliche Molekülanzahl in einem Cluster liegt bei reinem 1-Octanol bei sieben Molekülen. Durch die erhöhte Wasserstoffbindungskapazität des Wassermoleküls steigt die durchschnittliche Anzahl der Moleküle pro Cluster um das Vierfache [22]. Zusätzlich werden verstärkt Verzweigungen hervorgerufen und die lineare Kette wird durch die Bindung mit den kleineren Wasserstoffmolekülen sphärischer.

Bei dem zweiten Fall, der Wasseranlagerung im polaren Bereich, verändert sich die lineare Struktur des reinen 1-Octanols zu einer Struktur bestehend aus zylindrischen Mizellen mit Wasserkernen [101] Dies ist schematisch in Abbildung 5.14 d) dargestellt. Auch hier wird die Clustergröße durch die Bindung mit Wasser stark erhöht und 50% der 1-Octanol/Wasser Cluster bestehen aus 25 oder mehr Molekülen. Aus der Veränderung der Struktur zu zyklischen und/oder sphärischen Anordnungen der 1-Octanol/Wasser Cluster

und der Bildung von Wasser-zentrierten Aggregaten, verringert sich das Gesamtdipolmoment der Strukturen. Dies führt zu einer systematischen Abnahme der Relaxationsstärke mit Erhöhung der Wasserkonzentration.

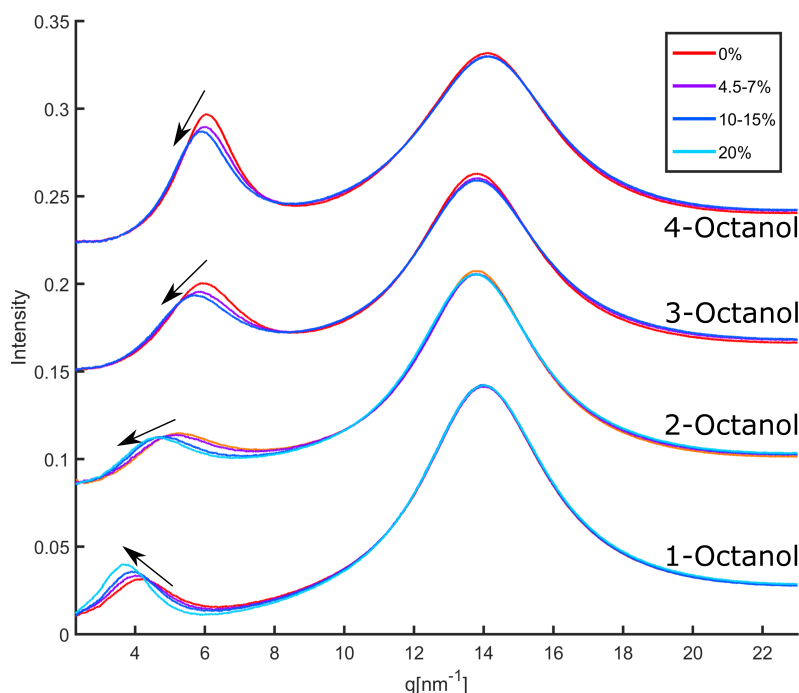


Abbildung 5.15: Streuintensitäten der n -Octanol/Wasser Mischungen mit $n=1,2,3$ und 4. Die Pfeile verdeutlichen die Verschiebung des Vormaximums.

Wie zuvor gezeigt, gibt es mehrere Ansätze zur Beschreibung der Veränderung der supramolekularen Struktur von 1-Octanol/Wasser Mischungen [22, 101, 132]. Im Wesentlichen verursacht die Zugabe von Wasser eine nicht-lokale strukturelle Reorganisation der 1-Octanol Phase. Im Folgenden wird der Einfluss der Wassermoleküle auf die supramolekulare Struktur der verzweigten Octanol Isomere im Vergleich zu den 1-Octanol/Wasser Mischungen untersucht. Die Löslichkeit von Wasser in 1-Octanol ist sehr gering. Dabei lässt sich nur eine molare H_2O -Konzentration x von maximal 0,245 bei 20°C und 0,366 bei 75°C [133, 134] erzielen. Bei stärkerer Verzweigung sinkt die Löslichkeit [48], sodass nur Konzentrationen von $x=0.1-0.15$ untersucht werden konnten.

Die normierten Streuintensitäten sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Die Position des Hauptmaximums bleibt über den gesamten Konzentrationsbereich konstant. Das deutet darauf hin, dass Wasser nur einen geringen Einfluss auf die kurzreichweitigen Korrelationen besitzt. Das Vormaximum, welches mit dem Abstand der Meta-Objekte korreliert, verschiebt sich bei allen Octanol Isomeren mit steigender Konzentration zu kleineren q -Werten. Hierbei nimmt die Intensität bei 1-Octanol zu, wohingegen bei den verzweigten Alkoholen ein gegenteiliger Trend der Intensität deutlich wird.

Für einen besseren Vergleich des Einflusses der Wassermoleküle auf die Struktur wird das Vormaximum genauer analysiert. Die Ergebnisse der Position (q_{pp}), Intensität (I_{pp}) und die Breite (σ_{pp}) des Vormaximums aller Alkohole sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Die

Parameter wurden auf den Wert des reinen Alkohols normiert, um Veränderungen hervorzuheben. Die Ergebnisse zeigen einen deutlichen Einfluss der Wassermoleküle auf die Größe der Meta-Objekte ($d_{pp} = 2\pi/q_{pp}$). Diese wird bei allen Octanol Isomeren mit steigender H_2O -Konzentration systematisch größer. Während für die verzweigten Alkohole

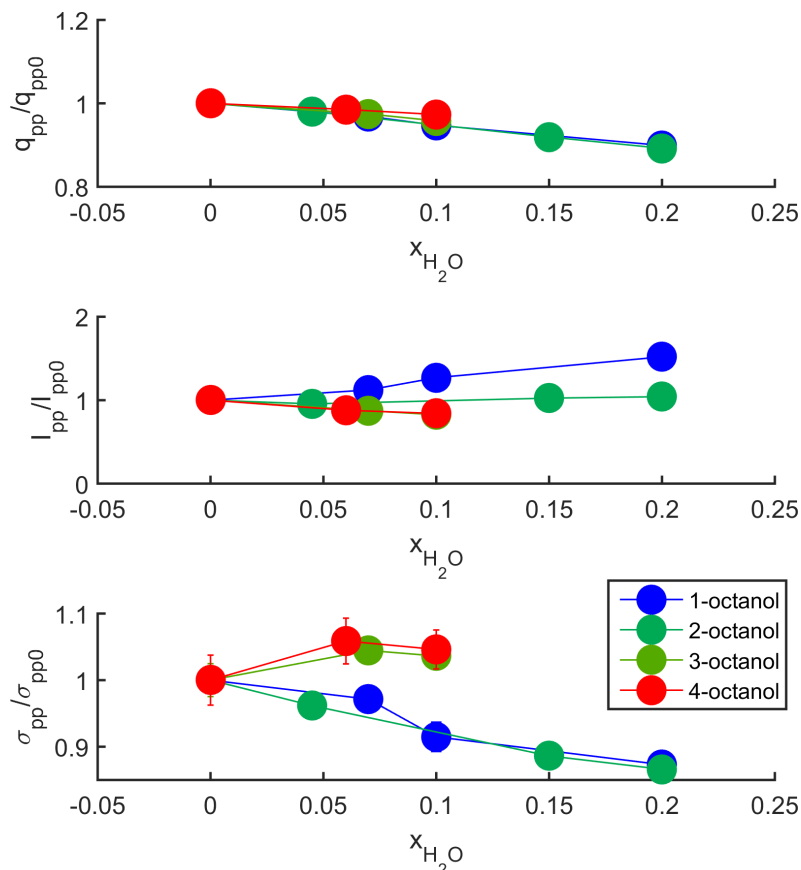


Abbildung 5.16: Darstellung der Position q_{pp} , Intensität I_{pp} und Breite σ_{pp} des Vormaximums als Ergebnisse der Maximumsanalyse von n-Octanol. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Ergebnisse auf den Wert des reinen Alkohols normiert.

die Intensität (I_{pp}) abnimmt und Halbwertsbreite des Vormaximums (σ_{pp}) mit steigender H_2O -Konzentration leicht zunimmt, zeigen 1- und 2-Octanol einen gegensätzlichen Trend. Hierbei nimmt die Intensität des Vormaximums der Isomere mit steigender Konzentration zu, während die Breite abnimmt. Das deutet darauf hin, dass sich die Wassermoleküle im polaren Bereich der bereits vorhandenen linearen Strukturen von 1- und 2-Octanol über Wasserstoffbrücken anlagern. Die Bildung von größeren Meta-Objekte sorgt hierbei für definiertere Abstände. Da sich 1- und 2-Octanol ähnlich verhalten, wird davon ausgegangen, dass beide Octanol Isomere eine ähnliche supramolekulare Struktur bei Zugabe von Wasser aufweisen. Diese Anordnungen besitzen, wie Anhand der Dielektrikmessungen an 1-Octanol gezeigt ($x=0 \epsilon=10,25$ und $x=0,18 \epsilon=9,05$, siehe Anhang 9.5), ein kleineres Gesamtdipolmoment [127] als die Strukturen ihrer Reinstoffe.

Im Gegensatz dazu ist der Einfluss der Wassermoleküle auf die Parameter des Vormaximums der stärker verzweigten Octanol Isomere geringer. Hierbei verursacht die Zugabe

von Wasser eine leicht verbreiterte Verteilung der Clustergrößen. Dies könnte auf eine Destabilisierung der zyklischen Strukturen hindeuten. Das Wasser lagert sich somit auf Grund der sterischen Hinderung der Kohlenstoffketten nicht in den kleineren und dichten gepackten zyklischen Strukturen der verzweigten Octanol Isomere an, sondern bricht diese auf.

Werden die Ergebnisse der MD Simulationen in Verbindung mit den Ergebnissen der dielektrischen Spektroskopie und XRD Messungen betrachtet, lässt sich bei den 1- und 2-Octanol eine Strukturbildung von größeren Meta-Objekten mit steigender Wasserkonzentration feststellen. Diese Anordnungen besitzen ein geringeres resultierendes Dipolmoment und sind laut MD Simulationen weitestgehend sphärisch/zyklisch angeordnet. Diese Ergebnisse würden auf die Veränderung der linearen supramolekularen Strukturen zu größeren zyklischen Strukturen, wie in Abbildung 5.14c) gezeigt, hindeuten. Die Größe der Meta-Objekte nimmt ebenfalls bei den verzweigten Octanolen mit steigender Wasserkonzentration zu. Hierbei sorgt die sterische Hinderung dazu, dass sich die Wassermoleküle nicht im polaren Bereich anlagern, sondern die zyklischen Struktur aufbrechen.

6 Strukturbildung in Alkohol/Alkohol-Mischungen

In diesem Kapitel wird die Änderung der Mikrostruktur in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration von Alkohol/Alkohol-Mischungen thematisiert. Dazu wird die molare Konzentration x des MAs 2E1H (2-Ethyl-1-Hexanol) zu dem Mischungspartner 4M3H (4-Methyl-3-Heptanol) erhöht und temperaturabhängige Diffraktionsmessungen an den Proben durchgeführt. Nähere Details zu den MAs befinden sich in der Tabelle 6.1.

MAs mit einem starken Debye-Maximum, wie 2E1H, neigen zur Bildung von kettenförmigen Molekülaggagaten [40, 135, 136], die ein großes Gesamtdipolmoment besitzen [26, 137]. Dahingegen formt 4M3H, auf Grund der starken Abschirmung der OH-Gruppe durch die Kohlenstoffkette vermehrt zyklische Strukturen [135], was sich in einer geringen Intensität des Debye-Prozesses zeigt [136, 138]. Dies resultiert in einem großen Unterschied des berechneten Kirkwood-Faktors ($T=180$ K), der bei 2E1H bei ca. 4,0 und bei 4M3H bei 0,2 liegt [43, 139]. Auf der Basis der dielektrischen Spektroskopie konnten konzentrations- und temperaturabhängige Veränderung des resultierenden Dipolmoments untersucht werden, die sich auf die Veränderung der Mikrostruktur zurückführen lassen [26]. Hierbei führt die Zugabe von 2E1H zu einer Störung der zyklischen Anordnungen von 4M3H und die Bildung von linearen Clustern wird gefördert. Dieser strukturelle „Übergang“ von zyklischen zu linearen Strukturen verschiebt sich bei abnehmender Temperatur zu kleineren 2E1H-Konzentrationen. Die strukturellen Veränderungen, induziert durch Variation der

Tabelle 6.1: Untersuchtes Probensystem der Alkohole mit Anzahl der Kohlenstoffe (n), Reinheit der Stoffe [%], Lieferant, Glasübergangstemperatur T_g [K] und der Dichte ρ [g/cm³], gemessen mit dem Dichteschwinger bei 20°C.

Alkohol	n	Reinheit [%]	Lieferant	T_g [K]	Dichte ρ [g/cm ³]
4M3H	8	≥ 99	Sigma Aldrich	161 [140]	$0,8328 \pm 0,0001$
2E1H	8	≥ 99	Sigma Aldrich	143 [140]	$0,8325 \pm 0,0001$

Konzentration und Temperatur, werden im Folgenden mit XRD Messungen genauer untersucht und mit den Ergebnissen der dielektrischen Spektroskopie verglichen.

6.1 Konzentrationsabhängige Untersuchungen der 2E1H/4M3H-Mischungen

Die Messungen der $(2E1H)_x(4M3H)_{1-x}$ -Mischungen mit einer molaren Konzentration x von $x=[0, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,35, 0,45, 0,55, 0,75, 0,85, 1]$ wurden an der BL9 bei DELTA in einem Temperaturbereich von 170-373 K durchgeführt. Zunächst wird die Messreihe bei Raumtemperatur (295 K) genauer betrachtet und anschließend auf den Aspekt des idealen Mischungsverhaltens untersucht. Ein ideales Mischungsverhalten liegt vor, wenn sich eine Größe linear mit Veränderung der molaren Konzentration verhält [141] und kann somit als Superposition der Reinstoffe wiedergegeben werden. Weichen die untersuchten Messgrößen von diesem idealen Mischungsverhältnis ab, kann dies ein Hinweis auf eine Veränderung der Mikrostruktur sein. Die Streuintensitäten der $(2E1H)_x(4M3H)_{1-x}$ -Mischungen

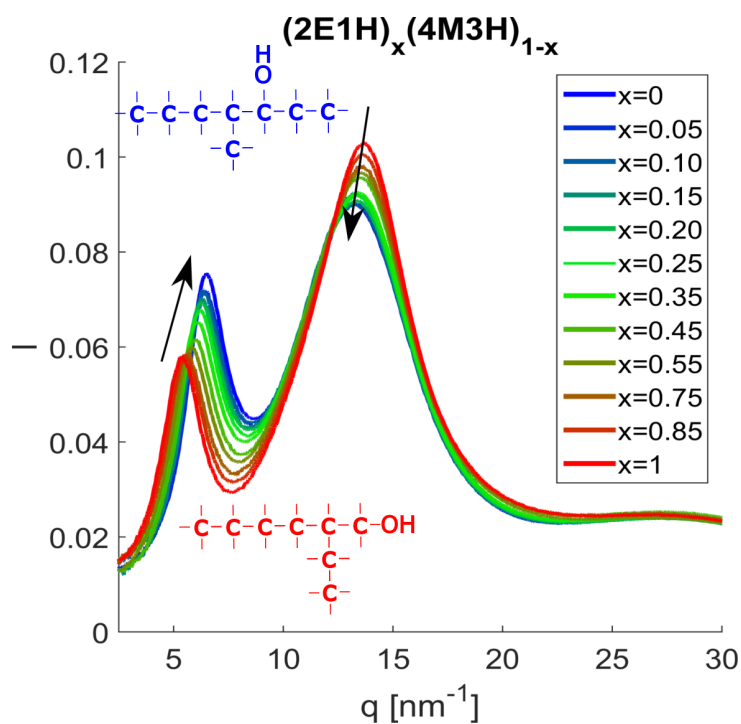


Abbildung 6.1: Streuintensität der $(2E1H)_x(4M3H)_{1-x}$ Mischungen bei einer Temperatur von 295 K. Die Pfeile stellen die Veränderungen der Maxima mit Variation der Konzentration dar.

bei Raumtemperatur sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Das Hauptmaximum verschiebt sich mit abnehmender 2E1H-Konzentration x zu kleineren q -Werten und nimmt an Intensität ab, während das Vormaximum eine gegensätzliche Tendenz zeigt. Um eine genauere Aussage über die Entwicklung machen zu können, wird die in Kapitel 3.5 beschriebene Analyse der Maxima durchgeführt.

Die dazugehörigen Ergebnisse der Position q , der Intensität I und der Halbwertsbreite σ beider Maxima sind in Abhängigkeit der Konzentration in Abbildung 6.2 dargestellt. Die Position q_{mp} und Intensität I_{mp} des Hauptmaximums nehmen mit abnehmender 2E1H-

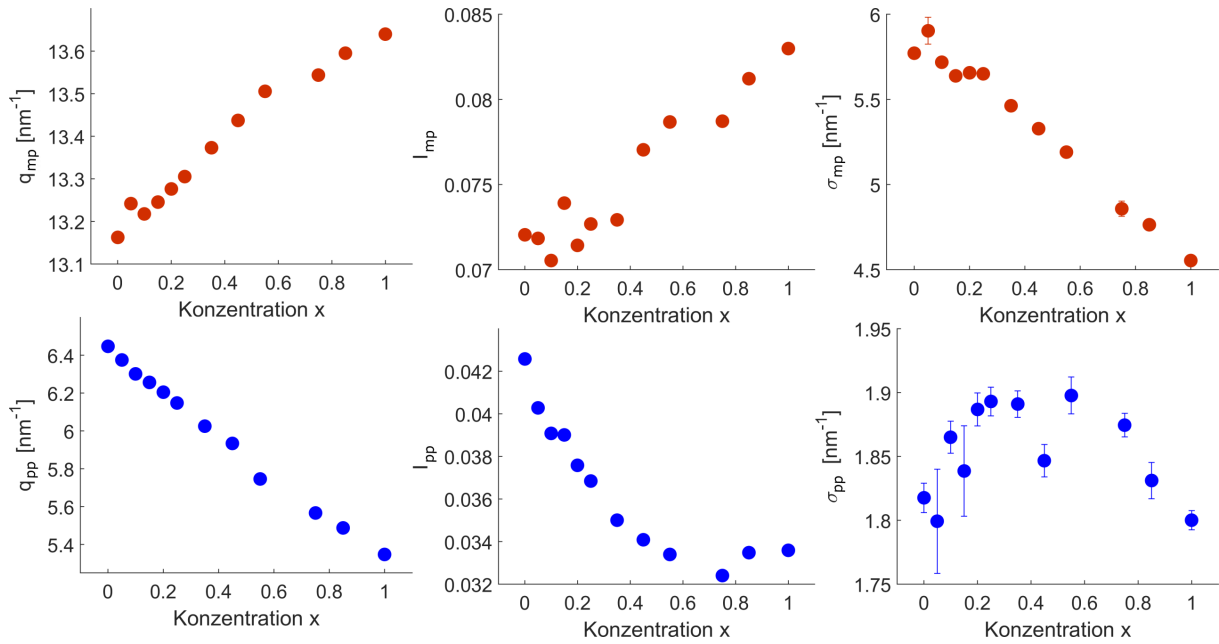


Abbildung 6.2: Ergebnisse der Position (q), Intensität (I) und Breite (σ) der Analyse des Vor- und Hauptmaximums.

Konzentration stetig ab, während die Breite σ_{mp} zunimmt. Da die Position des Hauptmaximums mit dem mittleren Atomdurchmesser zusammenhängt [112], kann die Dichte auf der Basis der Kontakt-Paar-Korrelationen („mikroskopische“ Dichte) über $\rho_{mic} \sim q_{mp}^3$ approximiert werden. Dadurch lassen sich im späteren Verlauf die „mikroskopische“ und die gemessene makroskopische Dichte miteinander vergleichen.

Im Gegensatz zum Verhalten des Hauptmaximums zeigt sich eine deutliche, nicht-lineare Abnahme der Intensität des Vormaximums bei zunehmender 2E1H-Konzentration. Ab einer Konzentration von ca. $x=0,4-0,55$ flacht die Kurve ab und die Intensität sinkt langsamer mit größer werdendem x . Die Breite hingegen steigt bis zu einem Maximum bei $x=0,4-0,55$ und nimmt dann mit kleiner werdender Konzentration erneut ab, was auf eine definierte Verteilung der beobachteten Strukturgrößen bei hohen und niedrigen Konzentrationen hindeutet. Diese experimentell bestimmten Größen können nicht durch eine Superposition ihrer Reinstoffe wiedergegeben werden. Besonders die Intensität und FWHM des Vormaximums weisen große Unterschiede zum idealen Mischungsverhalten auf.

Daher werden die Positionen der Maxima und die Dichte bei Raumtemperatur genauer betrachtet und auf den Aspekt des idealen Mischungsverhaltens untersucht. Die prozentuale Abweichung der bestimmten Parameter von dem eines idealen Mischungsverhältnisses, die durch eine lineare Interpolation approximiert wird, wird bei allen Parametern (q_{pp} , q_{mp} , ρ) gleich berechnet und entsprechend anhand der Dichte (ρ) erklärt (Abbildung 6.3 a)). Die lineare Interpolation (ρ_{lin}) wird von den makroskopischen Dichten der Mischungen ($\rho_{mac}(x)$) abgezogen und auf den Betrag der Differenz der Reinstoffe ($|\Delta\rho_0|$) normiert. Dadurch lassen sich kleine Abweichungen deutlich erkennen und

es fördert die Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Parameter. Es ergibt sich somit $\Delta\rho_{mac}(x)/|\Delta\rho_0| = (\rho_{mac}(x) - \rho_{lin})/|\Delta\rho_0|$ zur Berechnung der prozentualen Abweichung. Die daraus resultierenden Daten sind in Abbildung 6.3 c) dargestellt. Die makroskopische

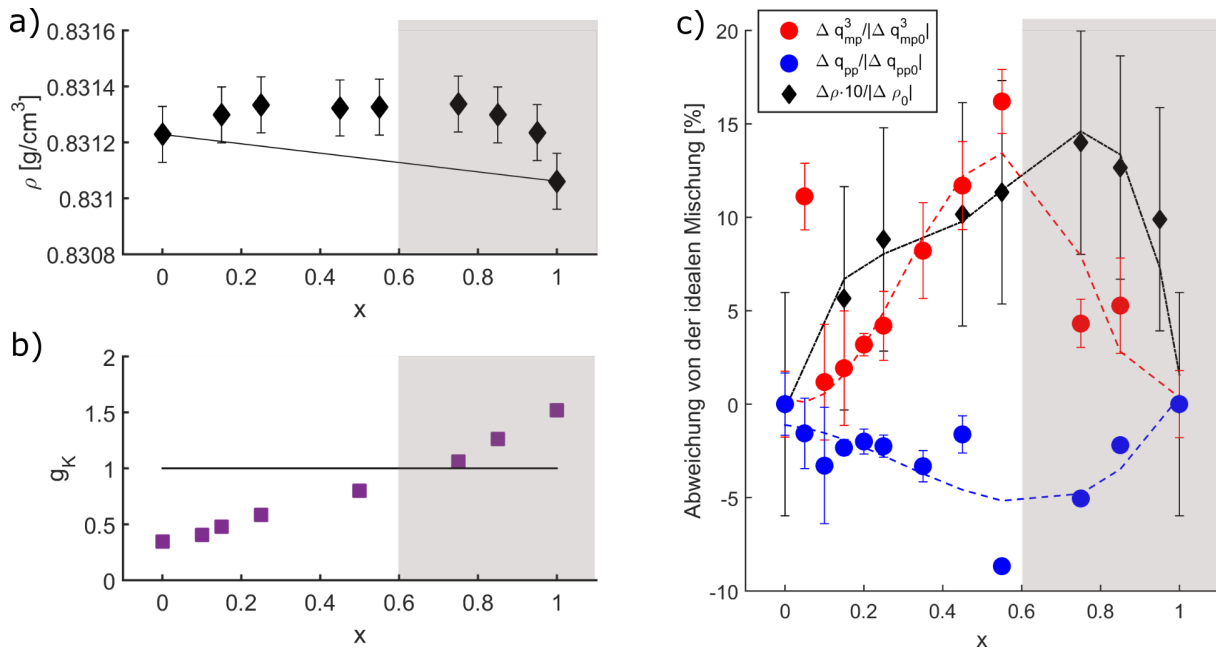


Abbildung 6.3: a) Darstellung der Ergebnisse der Dichtemessungen in Abhängigkeit von der Konzentration. b) Extrahierte Daten des Kirkwood-Faktors [26]. c) Resultierende prozentuale Abweichung zum idealen Mischungsverhältnis.

und „mikroskopische“ Dichte zeigen eine positive Abweichung vom linearen Mischungsverhalten. Beide Verläufe bilden ein Maximum bei leicht zueinander versetzten Konzentrationen $x_{mic}=0,55$ und $x_{mac}=0,75$. Die maximale Abweichung vom idealen Mischungsverhalten liegt hier bei ca. 15%. Ein ähnliches Verhalten wurde ebenfalls bei Mischungen von $(4M3H)_x(2\text{-Hexyl-1-Decanol})_{1-x}$ [139], $(4M3H)_x(2\text{-Butyl-1-Octanol})_{1-x}$ [43] und weniger ausgeprägt auch bei $(2E1H)_x(2\text{-Methyl-1-Butanol})$ [139] beobachtet. Die Position q_{pp} des Vormaximums verhält sich hingegen gegensätzlich zur betrachteten Dichte und zeigt eine negative Abweichung vom idealen Mischungsverhältnis. Die prozentuale Differenz der Position zur linearen Interpolation liegt bei 5-10%. Auch hier bilden die Ergebnisse der Analyse ein Maximum bei einer Konzentration von $x=0,55-0,75$. Die Dichte wird somit für die mittleren Mischungsverhältnisse größer, während der intermolekulare Abstand der Cluster zunimmt. Bei einer Zunahme der Dichte sind kleinere Abstände in der Flüssigkeit zu erwarten. Diese Ergebnisse stellen somit einen Widerspruch dar und weisen auf eine Veränderung der vorhandenen Mikrostruktur hin.

Eine Veränderung der Mikrostruktur führt zu einer Zu- oder Abnahme in der Amplitude des Debye-Prozesses, was sich ebenfalls in den Ergebnissen des berechneten Kirkwood-Faktors zeigt. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Ergebnisse der XRD-Messung mit dem Kirkwood-Faktor der $(2E1H)_x(4M3H)_{1-x}$ -Mischung verglichen. Die Daten des

Kirkwood-Faktors für eine Temperatur von 280 K wurden aus der Studie von Bauer et al. [26] extrahiert und die konzentrationsabhängigen Daten werden in Abbildung 6.3 b) dargestellt. Der Wert des Kirkwood-Faktors steigt mit zunehmender 2E1H-Konzentration und durchläuft einen Durchgang von $g_K < 1$ zu $g_K > 1$ bei einer Übergangskonzentration von ca. $x=0,68$. Der stetige Anstieg bei Konzentrationserhöhung deutet auf die Bildung von Clustern mit einem größeren resultierenden Gesamtdipolmoment hin. Beginnend ab der Übergangskonzentration dominieren Dipole mit parallelen Ausrichtungen und somit lineare Strukturen.

Zusammen mit den Ergebnissen der XRD-Messung lässt sich schließen, dass sich Cluster mit Zugabe von 2E1H bilden, die ein größeres durchschnittliches Dipolmoment besitzen als der Reinstoff 4M3H. Zudem ist die Größe der Meta-Objekte größer, als vom linearen Mischungsverhalten erwartet. Diese Ergebnisse sprechen für eine Destabilisierung der zyklischen Strukturen der 4M3H Cluster durch die Zugabe von 2E1H. Dies zeigt sich nicht nur in der Zunahme der Amplitude des Debye-Prozesses, sondern auch in dem Verlauf des Vormaximums. Die Destabilisierung der zyklischen Strukturen sorgt für eine breitere Größenverteilung der Cluster, was sich in einem Anstieg in der Halbwertsbreite zeigt. Dominieren die linearen Strukturen werden die Abstände erneut definierter.

6.2 Temperaturabhängige Untersuchungen der 2E1H/4M3H-Mischungen

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die konzentrationsabhängige Veränderung der Mikrostruktur bei Raumtemperatur betrachtet. Wie bereits beschrieben, fanden Bauer et al. nicht nur eine konzentrationsabhängige, sondern auch eine temperaturabhängige Veränderung der Mikrostruktur der $(2E1H)_x(4M3H)_{1-x}$ -Mischungen. Die Kirkwood-Faktoren, berechnet aus den Ergebnissen der dielektrischen Spektroskopie [26], sind in Abbildung 6.4 in Abhängigkeit der molaren Konzentration und Temperatur dargestellt. Der Kirkwood-Faktor des Reinstoffes 4M3H befindet sich im gemessenen Temperaturbereich unterhalb von $g_K = 1$, was auf eine dominante Mikrostruktur mit antiparalleler Dipolausrichtung hindeutet. Im Gegensatz dazu liegt der Wert des Kirkwood-Faktors von 2E1H im gleichen Temperaturbereich über $g_K = 1$ und weist auf eine vermehrte Bildung von Clustern mit parallelen Dipolmomenten hin. Mit sinkender Temperatur steigt der Wert des Kirkwood-Faktors für 2E1H systematisch, was auf eine Bildung von Überstrukturen hindeutet, die ein größeres resultierendes Gesamtdipolmoment besitzen. Dieser Trend zeigt sich ebenfalls bei den $(2E1H)_x(4M3H)_{1-x}$ -Mischungen ab einer 2E1H Konzentration von $x=0,10$ und sorgt für einen Durchgang von $g_K < 1$ zu $g_K > 1$. Die Temperatur, bei der der Durchgang von $g_K = 1$ erreicht wird, nimmt systematisch mit kleiner werdender 2E1H-Konzentration

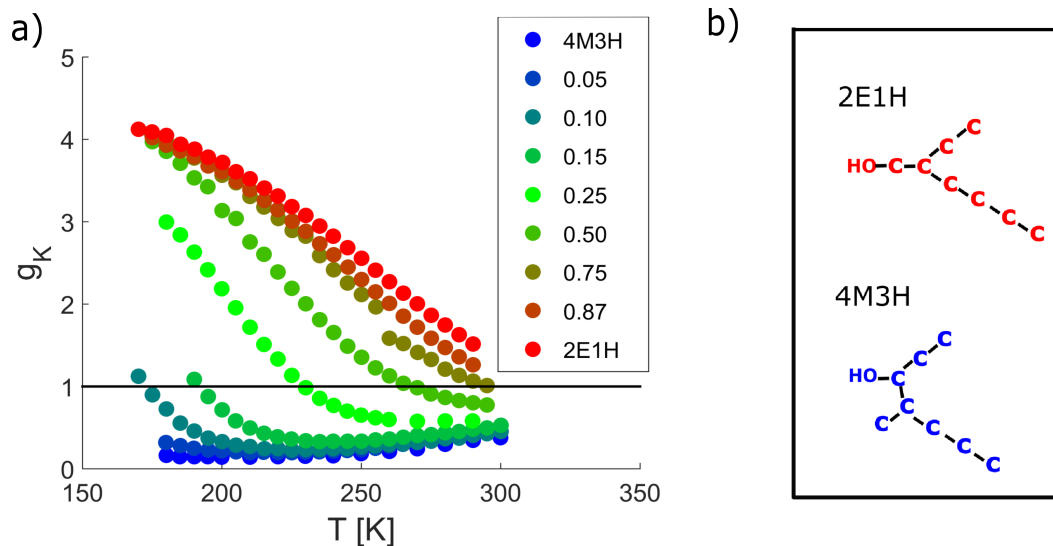


Abbildung 6.4: a) Kirkwood-Faktor der $(2E1H)_x(4M3H)_{1-x}$ -Mischungen extrahiert von Bauer et al. [26]. Die Linie stellt den Übergang von $g_K < 1$ zu $g_K > 1$ dar. b) Darstellung der molekularen Struktur der Reinstoffe.

ab. Die Reinstoffe, sowie die Mischungen mit den Konzentrationen von $x=0,05$ und $0,87$ zeigen in dem gemessenen Temperaturbereich keinen Übergang von $g_K < 1$ zu $g_K > 1$, allerdings nähern sich alle Mischungen bei hohen Temperaturen dem Grenzwert $g_K = 1$ an, was auf die Störung der Mikrostruktur und eine vermehrte Bildung von Monomeren zurückzuführen ist.

Diese Ergebnisse werden im Folgenden mit den temperaturabhängigen Ergebnissen der XRD-Messungen verglichen. Die entsprechenden Streuintensitäten der $(2E1H)_x(4M3H)_{1-x}$ Mischungen sind in Abbildung 6.5 gezeigt. Zur besseren Übersicht werden die Diffraktogramme auf der y-Skala verschoben.

Die Position des Hauptmaximums verschiebt sich mit steigender Temperatur systematisch zu kleineren q -Werten. Die maximale Streuintensität des Vor- und Hauptmaximums nimmt bei allen Mischungen mit steigender Temperatur ab, während die Abstände der Cluster undefinierter werden, was in einer Zunahme der Halbwertsbreite resultiert. Für eine genauere Diskussion werden die Maxima, wie in Kapitel 3.5 beschrieben, analysiert. Die Ergebnisse der Analyse des Hauptmaximums sind in Abbildung 6.6 dargestellt und zeigen bei allen Mischungen einen ähnlichen Verlauf. Das Maximum verschiebt sich mit zunehmender Temperatur nahezu linear zu kleineren q -Werten. Die Halbwertsbreite, wie auch die Intensität, zeigt ebenfalls bei allen Mischungen ein lineares Verhalten. Während die Intensität mit sinkender Temperatur zunimmt, wird das Maximum definierter. Dieses Verhalten ist konsistent mit der zunehmenden Dichte der Flüssigkeit (Abbildung 6.6 d,e)) und mit besser definierten Kontakt-Paar-Korrelationen.

Zur Betrachtung der temperaturabhängigen Veränderung der Mikrostruktur werden die Ergebnisse des Vormaximums genauer analysiert. Die Positionen (q_{pp}), Intensität (I_{pp})

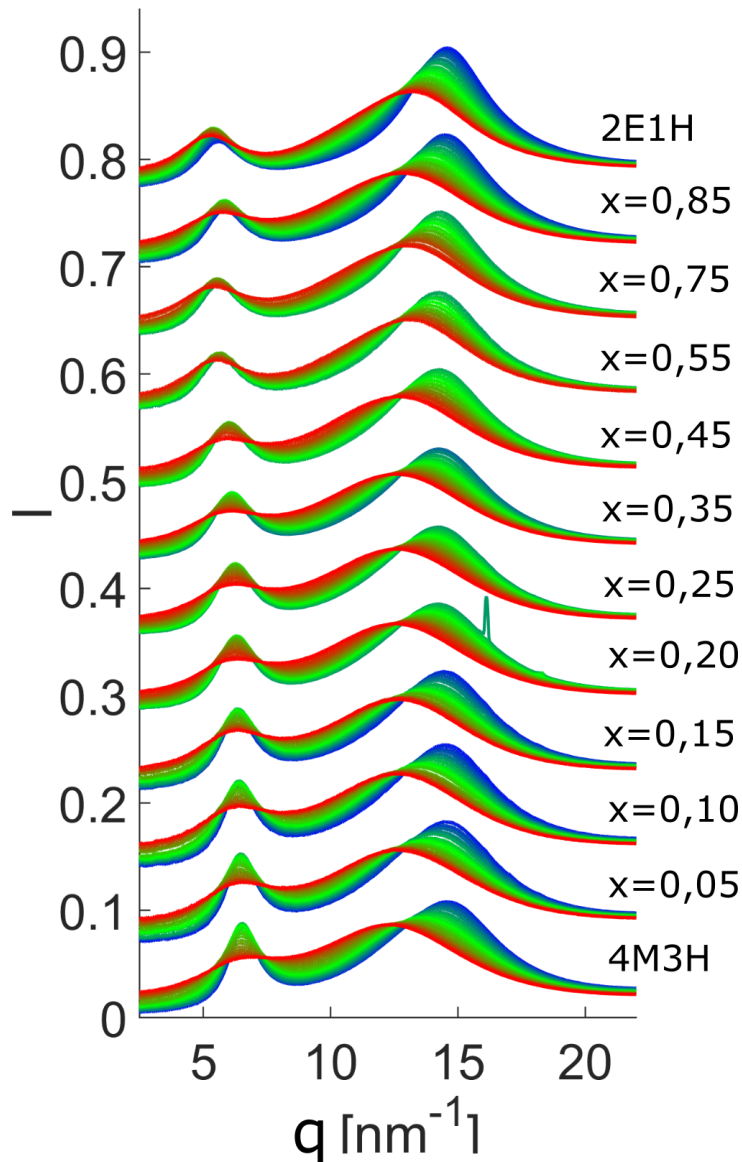


Abbildung 6.5: Temperaturabhängige Streuintensitäten der $(2E1H)_x(4M3H)_{1-x}$ Mischungen. Zur besseren Übersicht wurden die Daten auf der Y-Achse verschoben. Die Mischung der Konzentration von $x=0,20$ zeigt ein Bragg-Maximum auf der rechten Flanke des Hauptmaximums, diese Streuintensität ist durch Eis auf der Kapillare entstanden.

und FWHM (σ_{pp}) des Vormaximums sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Im Gegensatz zum temperaturabhängigen Verlauf des Hauptmaximums zeigen die Parameter des Vormaximums keine lineare Veränderung mit sinkender Temperatur. Die maximale Streuintensität und Halbwertsbreite aller Alkohole bleibt nahezu konstant bei tiefen Temperaturen. Während die Intensität bei hohen Temperaturen abnimmt, zeigt die Breite eine gegensätzliche Tendenz. Somit nimmt die Größenverteilung der Meta-Objekte bei hohen Temperaturen zu und die Abstände werden bei niedrigen Temperaturen definierter.

Auch die Position des Vormaximums aller Mischungen verschiebt sich nicht linear mit sinkender Temperatur. Somit weicht das Verhalten des Vormaximums von dem Verhalten

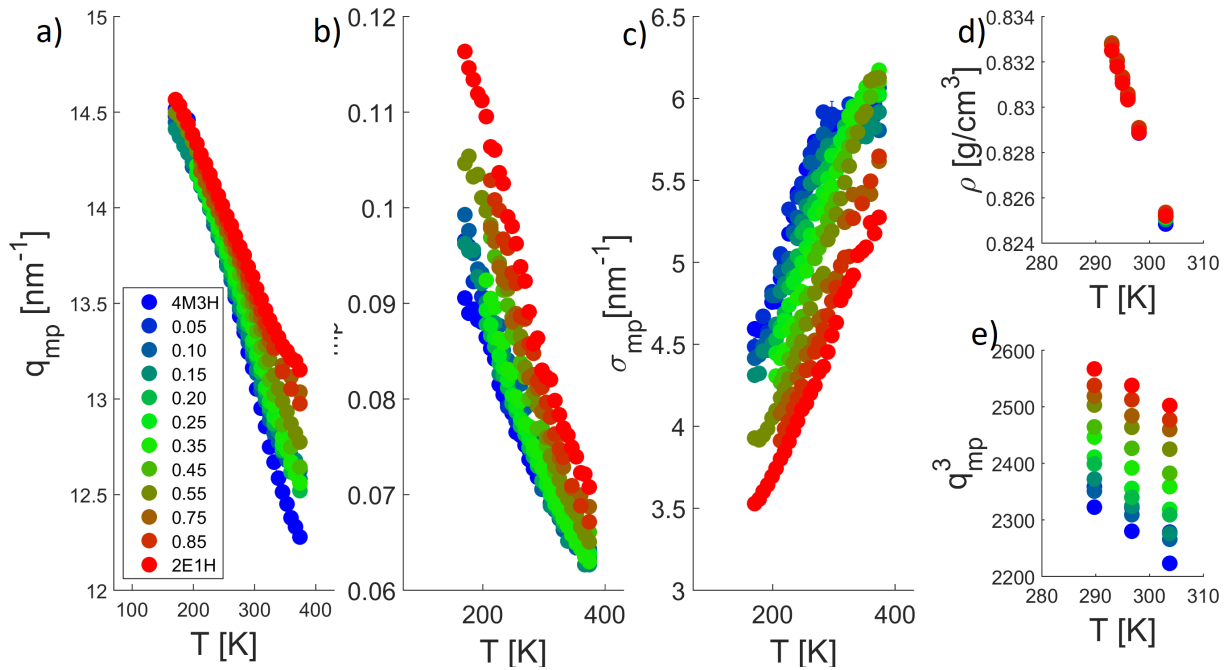


Abbildung 6.6: Ergebnisse der Position (q_{mp}), Intensität (I_{mp}) und Breite (σ_{mp}) der Analyse des Hauptmaximums und der Dichte in Abhängigkeit der Temperatur.

der Dichte und des Verlaufs der Position des Hauptmaximums ab. Hierbei unterscheiden sich die Mischungen mit einer Konzentration von $x=0,1-0,55$ von den anderen Kurvenverläufen, da sich bei diesen molaren Konzentrationen das Vormaximum zu größeren q -Werten bis zu einem Maximum verschiebt. Dies weist darauf hin, dass die Abstände der Cluster trotz sinkender Temperatur größer werden. Dieses gegensätzliche Verhalten zum Hauptmaximum und zur Dichte deutet auf eine Veränderung in der vorhandenen Mikrostruktur hin, ähnlich wie bei den verzweigten Octanolen in Kapitel 5. Auch bei den $(2\text{E1H})_x(4\text{M3H})_{1-x}$ Mischungen verschiebt sich dieses Maximum mit steigender sterischer Hinderung, das heißt in diesem Fall mit steigender molarer Konzentration des verzweigten Alkohols (4M3H), zu kleineren Temperaturen. Wird die Temperatur nach der strukturellen Veränderung weiter reduziert, wird die Flüssigkeit erneut komprimiert und die Position des Vormaximums steigt linear an. Bei kleineren molaren Konzentrationen $x < 0,1$ und bei $x > 0,75$ konnte kein Maximum in dem gemessenen Temperaturbereich festgestellt werden.

Zur genauen Bestimmung des Maximums wurde eine Polynomfunktion an die Datenpunkte angepasst und ihre Ableitung berechnet. Mit der Nullstelle lässt sich die Temperatur ermitteln, an dem die Meta-Objekte trotz sinkender Temperatur größer werden. Diese sind in Abbildung 6.7 a) als schwarze Punkte markiert. Die Temperaturen des Maximums liegen für die Mischungen mit der Konzentration von $x=0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,35, 0,45, 0,55$ bei 214, 226, 229, 238, 249, 255, 261 ± 5 K und verschieben sich mit steigender Konzentration zu höheren Temperaturen.

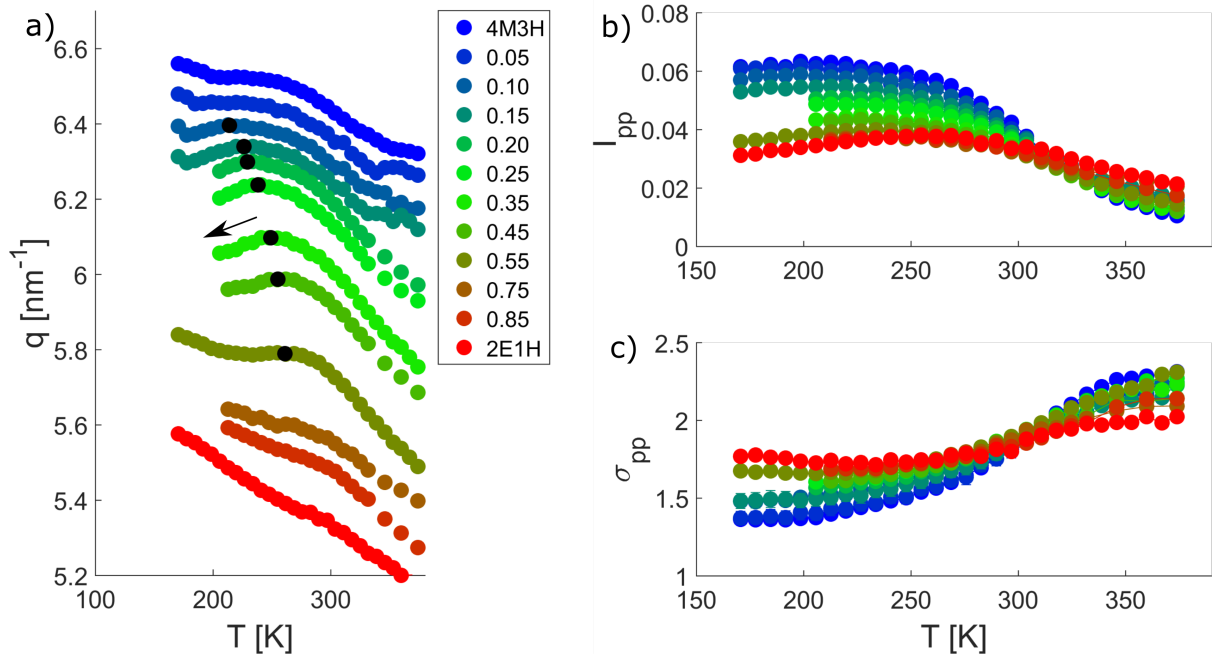


Abbildung 6.7: Ergebnisse der Position (q_{pp}), Intensität (I_{pp}) und Breite (σ_{pp}) der Analyse des Vormaximums. Die schwarzen Punkte markieren das Maximum.

Da die Position des Vormaximums mit der Größe der Meta-Objekte korreliert ist, liefert dieser Parameter einen Hinweis auf die temperaturabhängige Veränderung der Mikrostruktur. Diese Veränderung der Größe der Meta-Objekte hat einen Einfluss auf das resultierende Dipolmoment und somit auf die Stärke des Debye-Prozesses. Dies zeigt sich dementsprechend in dem berechneten Kirkwood-Faktor. Aus diesem Grund werden die vorliegenden Temperaturen mit den Ergebnissen des Kirkwood-Faktors verglichen und in Abbildung 6.8 a) dargestellt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Temperatur der Positionsmaxima mit der signifikanten Änderung im Verlauf des Kirkwood-Faktors. Ab der Temperatur, wo sich die Steigung signifikant ändert, bilden sich vermehrt Strukturen mit größerem resultierendem Dipolmoment, was ebenfalls auf die Bildung von größeren Meta-Objekten hindeutet und mit der Vormaximumsposition korreliert ist. Dies ist nicht gleichbedeutend mit einem Übergang von $g_K = 1$. Die Temperaturen der signifikanten Steigungsänderung im Kirkwood-Faktor, als auch des ($g_K = 1$)-Übergangs, wurden analysiert und in Abbildung 6.8 b) dargestellt. Bei hohen Konzentrationen konnte auf Grund des eingeschränkten Messbereiches keine Steigungsänderung festgestellt werden. Der Vergleich zeigt, dass die Steigungsänderung im Kirkwood-Faktor mit den Veränderungen des Vormaximums korreliert. Hierbei stimmen die Trends der Temperaturen gut überein. Dadurch lassen sich die Veränderungen des Kurvenverlaufs des Vormaximums auf Veränderungen in der Mikrostruktur zurückführen. Die Ergebnisse der dielektrischen Spektroskopie, wie auch der XRD-Messungen, deuten auf die Bildung von größeren linearen Anordnungen bei niedrigen Temperaturen hin, die vermutlich durch Destabilisierung

der zyklischen Strukturen gefördert werden. Es zeigt sich im gemessenen Temperatur-

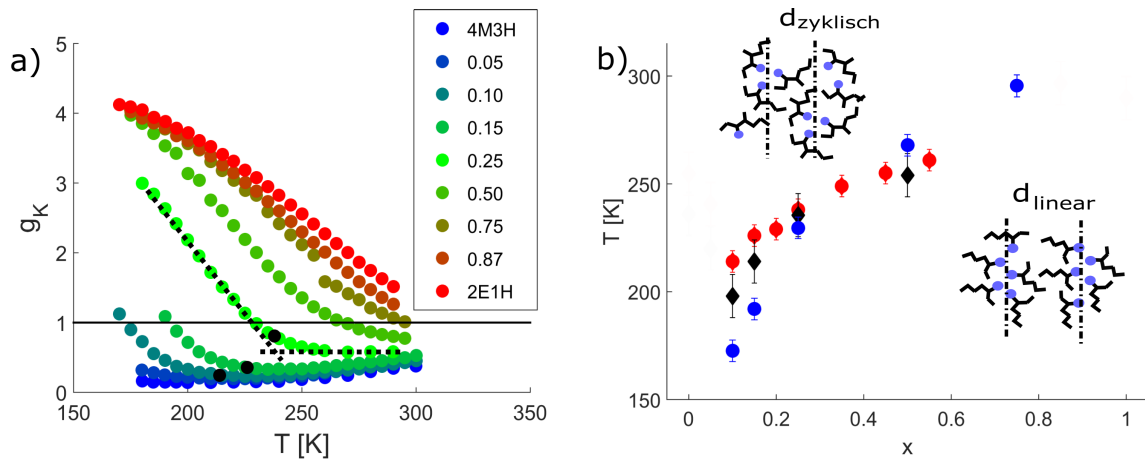


Abbildung 6.8: a) Darstellung des Kirkwood-Faktors der Mischungen. Die schwarzen Punkte markieren die Temperatur des Maximums im Verlauf der Vormaximumsposition (siehe Abbildung 6.7 a)). b) Vergleich zwischen den Temperaturen bei $g_K = 1$ des Kirkwood-Faktors (blaue Punkte), Steigungsänderung im Verlauf des Kirkwood-Faktors (schwarze Rauten) und den Ergebnissen der XRD-Messungen (rote Punkte).

bereich eine stärkere Veränderung der Mikrostruktur der Mischungen mit einer molaren Konzentration von $x=0,10-0,55$. Dabei nimmt die Größe der Meta-Objekte trotz sinkender Temperatur zu. Die Temperatur des Maximums verschiebt sich hierbei mit steigender sterischer Hinderung zu kleineren Temperaturen. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits in Kapitel 5 anhand der verzweigten Octanol Isomeren beschrieben.

6.3 Druckabhängige Untersuchungen der 2E1H/4M3H-Mischungen

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Veränderung der Mikrostruktur in Abhängigkeit der Temperatur und des Mischungsverhältnisses untersucht. Die gewonnenen Erkenntnisse werden im weiteren Verlauf dieses Abschnittes mit Untersuchungen in Abhängigkeit des Drucks erweitert.

Bei zunehmendem Druck wird die zu untersuchende Flüssigkeit komprimiert. Dabei zeigen Studien [28, 142–144], dass diese Komprimierung eine geringere Auswirkung auf die Mikrostruktur von Alkoholen zeigt als bei Veränderung der Temperatur. Dabei ist die Auswirkung der Kompression auf die Wasserstoffbrückenbindungen nicht trivial und noch nicht einheitlich erklärt. Einige experimentelle Ergebnisse und MD Simulationen deuten darauf hin, dass Druck die Bildung der Wasserstoffbrückenbindungen fördert [142, 145–147], während andere Studien [148–151] auf eine gegenteilige Tendenz hindeuten. Hierbei

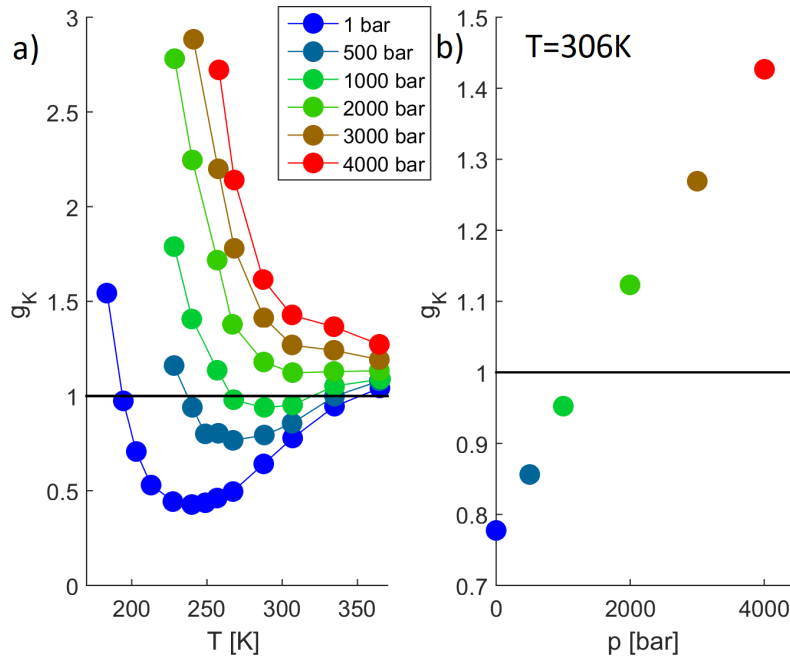


Abbildung 6.9: a) Darstellung des Kirkwood-Faktors von 5M3H in Abhängigkeit der Temperatur und des Drucks entnommen aus der Referenz [18]. b) Darstellung des Kirkwood-Faktors von 5M3H bei konstanter Temperatur von $T=306$ K [18].

wird die Anzahl der Wasserstoffbrücken mit steigendem Druck reduziert und die Clustergrößen nehmen ab. Diese kleineren Strukturen relaxieren schneller und sowohl die Debye- als auch die α -Relaxationen gehen ineinander über [58, 152]. Die Stärke des α -Prozesses nimmt bei steigender Kompression zu, während die Intensität des Debye-Maximums abnimmt [59]. Johari et al. untersuchten MAs, deren dominante Strukturen zyklisch sind und fanden heraus, dass sich ein struktureller Übergang mit Erhöhung des Drucks induzieren lässt [18, 153]. Dies ist in Abbildung 6.9 anhand des verzweigten Alkohols 5-Methyl-3-Heptanol (5M3H) dargestellt. Die Ergebnisse der Berechnung des Kirkwood-Faktors zeigen eine Veränderung der Mikrostruktur bei Variation der Temperatur und des Drucks. Der MA 5M3H ist ein stark verzweigter Alkohol. Bei Normaldruck und im Temperaturbereich von 220 K bis 350 K besitzen die dominanten Strukturen des MAs eine antiparallele Orientierung. Der Verlauf des Kirkwood-Faktors ist vergleichbar mit dem der $(2E1H)_{0,15}(4M3H)_{0,85}$ -Mischung. Ein Anstieg des Kirkwood-Faktors bei $T < 220$ K zeigt eine Zunahme von parallelen Anordnungen, die das resultierende Dipolmoment erhöhen. Ab einer Temperatur von $T < 200$ K dominieren die linearen Anordnungen ($g_K > 1$). Die Veränderung der dominanten Mikrostruktur in Abhängigkeit der Temperatur wurde im vergangenen Kapitel anhand der 4M3H/2E1H-Mischungen genauer untersucht. Bleibt die Temperatur konstant bei steigendem Druck, orientieren sich die antiparallelen Anordnungen ebenfalls um und es formen sich vermehrt lineare Strukturen (Abbildung 6.9 b)). Dieser druckabhängige strukturelle Übergang wurde anhand der 2E1H/4M3H-Mischung genauer untersucht.

Die druckabhängigen Streuintensitäten sind in Abbildung 6.10 dargestellt. Die Rohdaten der XRD-Messungen wurden an BL9 mit dem Aufbau für druckabhängige Messungen (Kapitel 3.3) aufgenommen. Auf Grund der Größe des Diamantfensters der Messzelle war der Streuwinkel begrenzt, was den zu untersuchenden Bereich auf den Bereich des Vormaximums einschränkt. Die Streuintensitäten wurden, wie in Kapitel 3.6 beschrie-

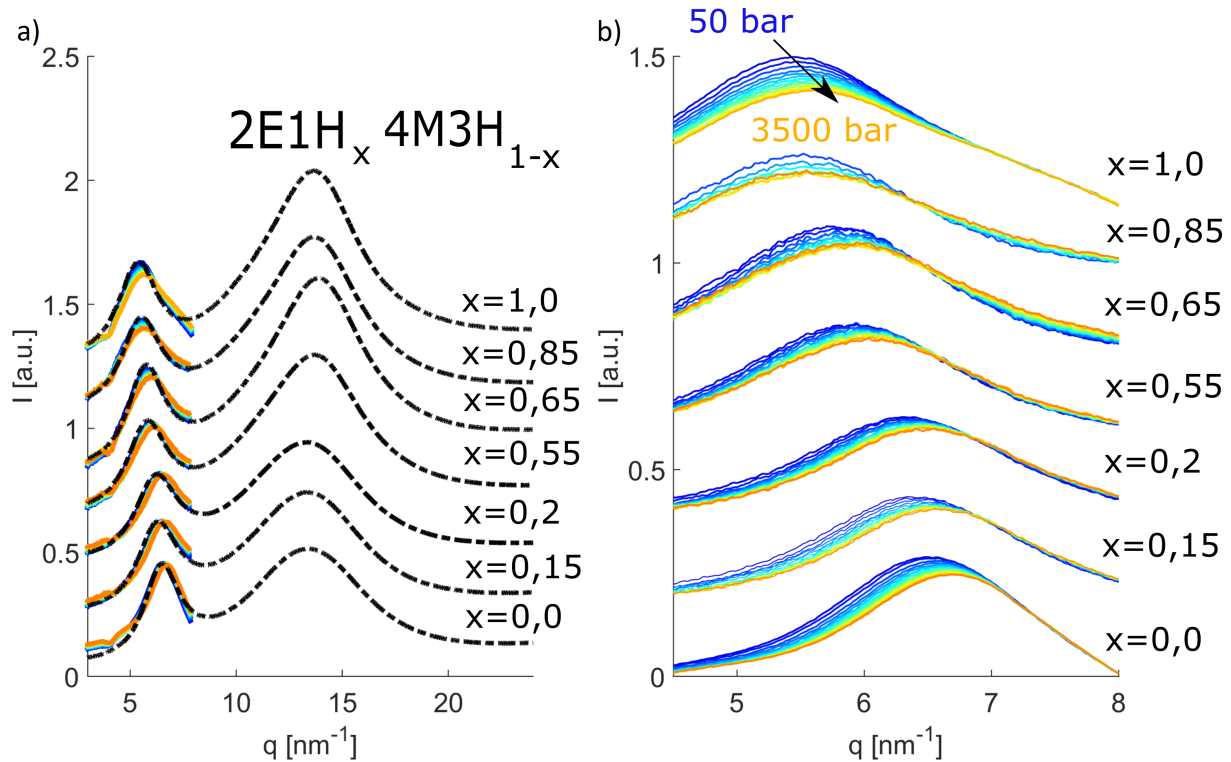


Abbildung 6.10: a) Druckabhängige Streuintensitäten des Vormaximums im Vergleich zu den Streuintensitäten bei Laborbedingungen. b) Darstellung der Vormaxima nach Abzug der linearen Anpassung (Kapitel 3.6).

ben, ausgewertet und sind in Abbildung 6.10 a) dargestellt. Zum Vergleich wurden die Streuintensitäten bei Raumtemperatur und einem Druck von $p=1$ bar, der in Kapitel 6 beschriebenen Messungen, zu der Darstellung hinzugefügt. Die druckabhängigen Streuintensitäten werden mit einer Anpassung bestehend aus einer Superposition einer linearen und einer Pearson VII Funktion analysiert. Die Streuintensitäten nach Abzug der linearen Anpassung sind in Abbildung 6.10 b) gezeigt. Der Druck wurde im Bereich von 50 bis 3500 bar in 250 bar Schritten variiert.

Das Vormaximum verschiebt sich mit Erhöhung des Drucks zu größeren q -Werten, während die maximale Streuintensität bei allen Mischungen abnimmt. Für eine detailliertere Betrachtung der Position q_{pp} , Breite σ_{pp} und Intensität I_{pp} des Vormaximums werden die Ergebnisse der Maximumsanalyse in Abbildung 6.11 zusammengefasst. Der druckabhängige Verlauf der Position des Vormaximums aller Mischungen zeigt eine nicht lineare Verschiebung zu größeren q -Werten, was auf einen geringeren Abstand der Meta-Objekte hinweist. Die Erhöhung des Drucks verursacht eine Reduzierung des Volumens, was dazu

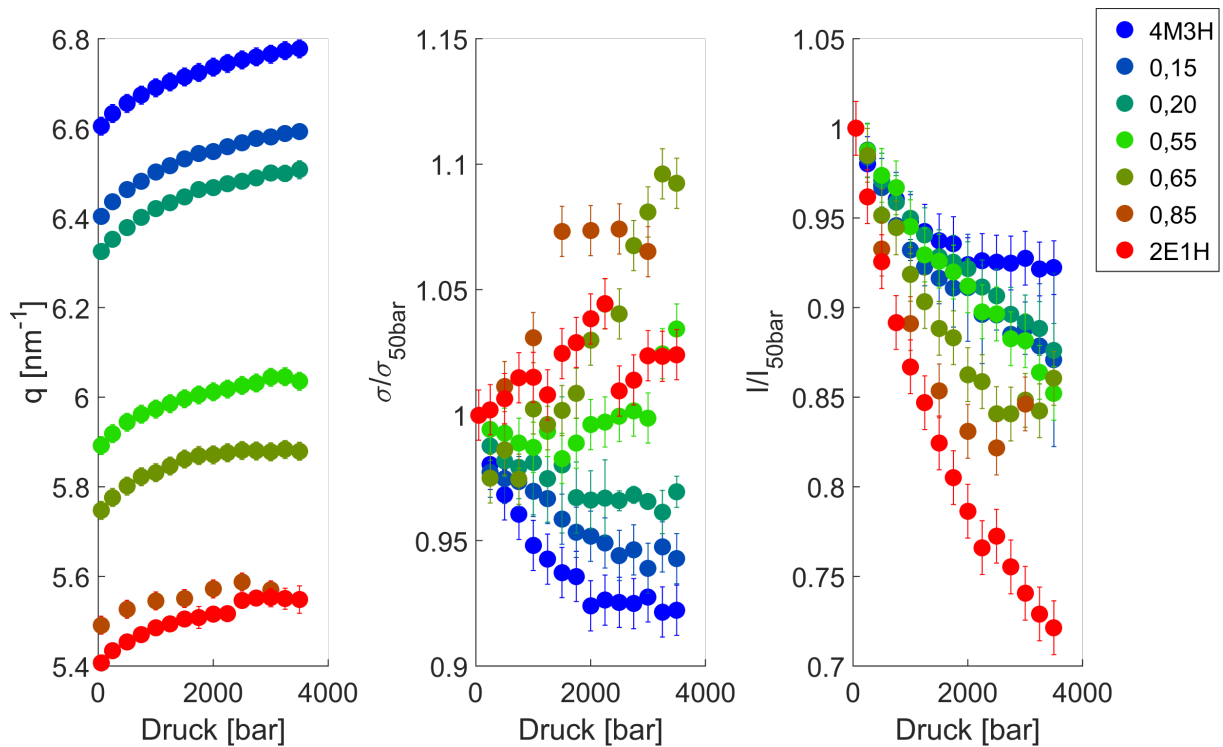


Abbildung 6.11: Ergebnisse der Position (q), Intensität (I) und Breite (σ) der Analyse des Vormaximums. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Intensität (I) und Breite (σ) auf den Wert bei 50 bar normiert.

führt, dass alle Abstände der Flüssigkeit komprimiert werden. Jedoch ist erst ab einem Druck von 7 kbar von einem einfachen Kompressionsprozess der Flüssigkeit auszugehen, unterhalb dieses Drucks können Strukturveränderungen stattfinden [150]. Die Position des Vormaximums verschiebt sich stärker zu größeren q -Werten unterhalb $p < 1000$ bar. Bei weiterer Druckzunahme flacht der Verlauf langsam ab, bis sich die Position des Maximums nahezu linear mit dem Druck verhält. Während die Intensität aller Mischungen mit steigendem Druck abnimmt, zeigt die Breite des Maximums teilweise eine andere Tendenz. Hierbei wird das Vormaximum für Mischungen mit höheren 4M3H Anteil definierter, während die Breite für Mischungen mit $x > 0,55$ zunimmt. Dieser gegenteilige Trend ist nicht mehr durch die Komprimierung der Flüssigkeit zu erklären, sondern muss seinen Ursprung in einer strukturellen Veränderung der Mikrostruktur besitzen. Auf diese wird im Folgenden genauer eingegangen.

Eine Förderung der Struktur, das heißt eine Zunahme der Größe der Meta-Objekte, wie Studien [142, 150] bei Methanol und Ethanol zeigen, hätte eine Vergrößerung der Clusterabstände zur Folge, wie auch eine Reduzierung der Maximumsbreite. Dies entspricht nicht den vorliegenden Ergebnissen.

Aus diesem Grund wird angenommen, dass die strukturelle Veränderung durch die Erhöhung des Drucks zu einer Störung der Struktur führt. Durch die unterschiedlichen dominanten Strukturen (linear und zyklisch) zeigt sich allerdings eine andere Auswirkung auf

die Breite des Vormaximums. Bei einem Alkohol wie 2E1H, der vermehrt lineare Anordnungen bildet, müssen die Moleküle der Flüssigkeit sich bei steigendem Druck dichter anordnen, was bei großen linearen Mikrostrukturen dazu führt, dass die Strukturen aufbrechen und sich dichter gepackte kleinere Anordnungen formen [58, 151, 152]. Eine Reduzierung der Clustergröße und eine vermehrte Bildung von Monomeren des linearen Alkohols sorgen für eine breitere Verteilung der Abstände. Dies resultiert in einer Zunahme der Maximumsbreite. In der dielektrischen Spektroskopie äußert sich diese Reduzierung der Clustergröße bei 2E1H in einer Verringerung der Relaxationsstärke des Debye-Prozesses [58, 152]. Bei 4M3H, welcher auf Grund der sterischen Hinderung bevorzugt zyklische

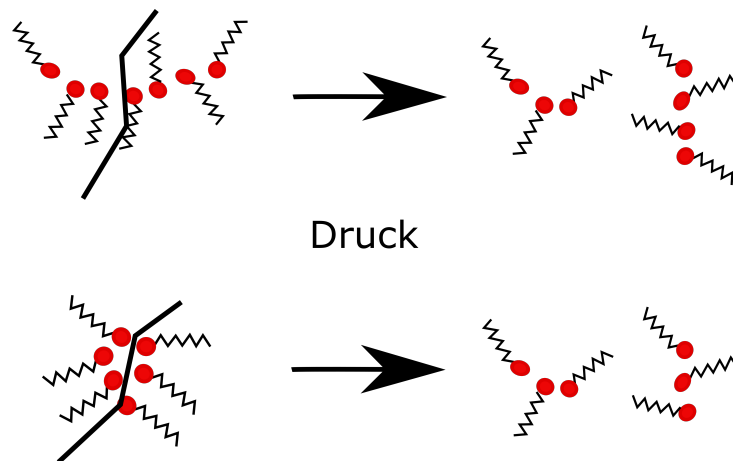


Abbildung 6.12: Schematische Darstellung der zyklischen und linearen Mikrostrukturen unter Druck.

Strukturen bildet, sorgt ein Aufbrechen der Mikrostruktur, zu einer Bildung von kleinen linearen Anordnungen. Hierbei werden die Abstände der Mikrostrukturen definierter. Das Aufbrechen der zyklischen Strukturen führt zu einem größeren resultierenden Dipolmoment und damit zu einer Erhöhung der Intensität des Debye-Prozesses [154]. Der Kirkwood-Faktor erhöht sich von $g_K = 0,2$ bei einer Temperatur von $T=273\text{ K}$ und einem Druck von $p=1\text{ bar}$ zu einem Wert von $g_K = 0,86$ bei $p=8640\text{ bar}$ und einer Temperatur von $T=263\text{ K}$ [27, 154].

Somit führt die Druckerhöhung bei allen $(2\text{E1H})_x(4\text{M3H})_{1-x}$ Mischungen zu einem Aufbrechen der Strukturen und zu der Bildung von kleineren linearen Anordnungen (Abbildung 6.12). Nach Veränderung der Struktur findet bei höheren Drücken eine gleichmäßige Komprimierung der Flüssigkeit statt.

7 Strukturbildung in Alkohol/Alkylhalogenid-Mischungen

Die in diesem Kapitel dargestellten Resultate wurden in Referenz [155] veröffentlicht und werden im Folgenden erläutert. Hierbei wird der Einfluss der sterischen Hinderung durch Alkylhalogenide auf die supramolekulare Struktur von MAs mit der dielektrischen Spektroskopie und mit XRD Experimenten betrachtet. Basierend auf vorhandenen Studien [50, 156, 157] zeigt sich ein systematischer Zusammenhang zwischen der relativen Stärke des Debye-Prozesses und dem Mischungsverhältnis von Alkohol und Halogenalkanen. Mit steigendem Anteil der Alkylhalogeniden in der Mischung kann sich die Stärke des Debye-Maximums um mehrere Größenordnungen verringern [155].

Hennous et al. [50] führten Simulationen und NMR Experimente mit einer Mischung aus Butanol (BuOH) und Brombutan (BuBr) durch. Die Ergebnisse der MD Simulationen deuten darauf hin, dass sich ab einer Grenzkonzentration n-Butanol Nanodomänen in n-Brombutan bilden. In einer Clusteranalyse zeigt sich, dass sich ab dieser kritischen Konzentration die Anzahl an linearen Anordnungen der wasserstoffgebundenen Alkohole rapide verringert. Zuvor bildeten 87% aller Wasserstoffbrückenbindungen stabile lineare Cluster [50]. Zusätzlich verschiebt sich das Maximum des Sauerstoff-Sauerstoff-Strukturfaktors mit Erhöhung der Alkylhalogenid-Konzentration zu kleineren q -Werten. Ab der kritischen Konzentration formen sich in der MD Simulation n-Butanol Nanodomänen, die sich in einem weiteren Maximum im OO-Strukturfaktor im Bereich von $2,5 \text{ nm}^{-1}$ erkennbar machen.

Diese strukturelle Veränderung wird im Folgenden genauer untersucht, indem der Einfluss auf die systematische Reduzierung der Hydroxy-Gruppen auf die Strukturbildung von dem glasbildenden 2-Etyhl-1-Hexanol (2E1H) [158] mit den halogensubstituierten Alkylhalogeniden 2-Ethyl-1-Hexylchlorid (2E1Cl), 2-Ethyl-1-Hexylbromid (2E1Br) und Butanol (BuOH) mit Bomobutan (BuBr) betrachtet wird. Die Ergebnisse werden im Anschluss mit dem System von Hennous et al. [50] verglichen. Die Details zu den in den Experimenten untersuchten Alkoholen und Alkylhalogeniden befinden sich in Tabelle 7.1. Der Glasbildner 2E1H besitzt eine gut zugängliche Hydroxy-Gruppe am ersten Kohlenstoffatom, der aus sechs Kohlenstoffatomen bestehenden Kette. An zweiter Stelle befindet sich eine Ethyl-Gruppe. Folglich besitzt 2E1H ebenfalls 8 Kohlenstoffatome und gehört

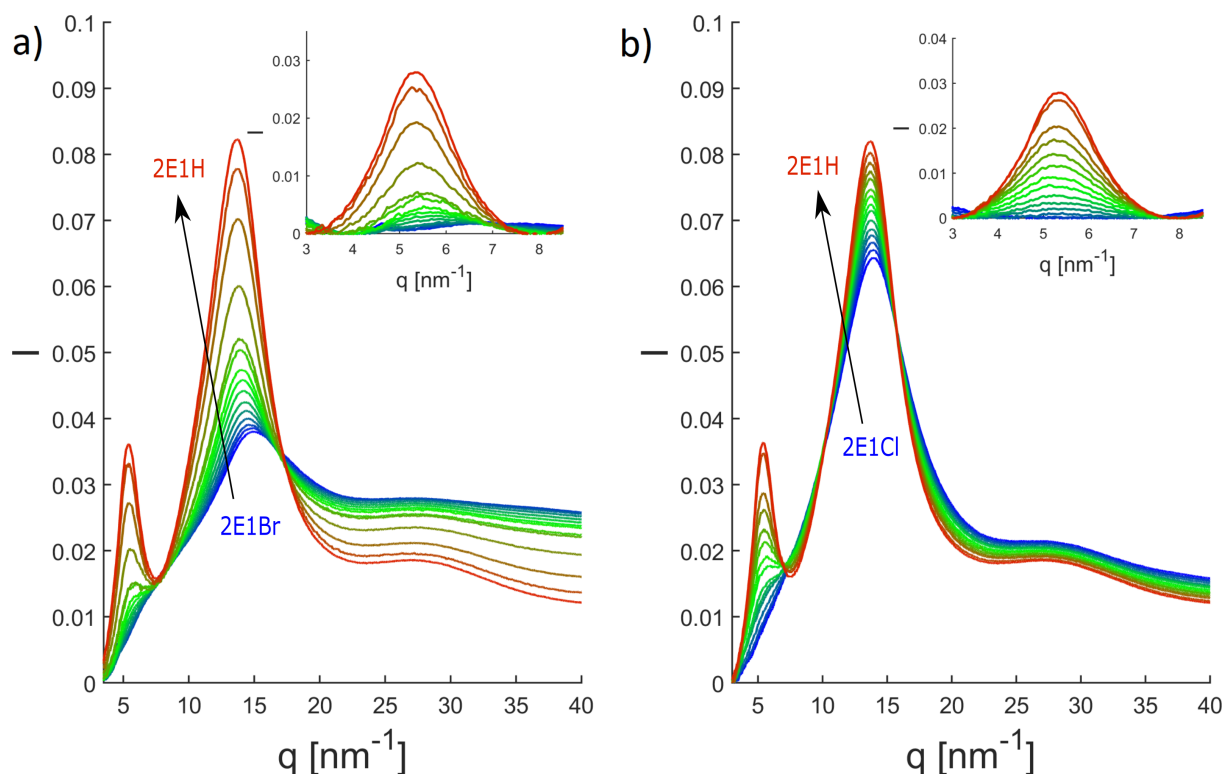


Abbildung 7.1: a) Streuintensitäten $I(q)$, erhalten aus den XRD Experiment für $(2E1H)_x(2E1Br)_{1-x}$ (mit einer molaren Alkoholkonzentration von $x = 0, 0,08, 0,15, 0,23, 0,30, 0,38, 0,45, 0,53, 0,60, 0,68, 0,75, 0,83, 0,90, 0,98$ und $1,0$) und b) $(2E1H)_x(2E1Cl)_{1-x}$ (mit $x = 0, 0,08, 0,15, 0,23, 0,30, 0,38, 0,45, 0,53, 0,60, 0,68, 0,75, 0,83, 0,90, 0,98$ und $1,0$). Die Insets zeigen die isolierten Vormaxima nach dem linearen Abzug (siehe Kapitel 3.5).

Tabelle 7.1: Untersuchte Alkohole und Alkylhalogenide mit Anzahl der Kohlenstoffe (n), Reinheit der Stoffe [%], Lieferant, Glasübergangstemperatur T_g [K] und der Dichte ρ [g/cm^3].

Alkohol	Kettenlänge n	Reinheit [%]	Lieferant	T_g [K]	Dichte ρ [g/cm^3]
2E1H	8	≥ 99	Sigma Aldrich	148 [156]	0,8325
2E1Br	8	≥ 95	Sigma Aldrich	131 [159]	1,09
2E1Cl	8		BASF AG		0,94
BuOH	4	$\geq 99,9$	Sigma Aldrich	112 [108]	0,810
BuBr	4	$\geq 99,5$	Sigma Aldrich	103,3 [160]	1,28

somit zu den Isomeren des Octanols. Durch die leicht zugängliche Hydroxy-Gruppe, bildet 2E1H vermehrt lineare Anordnungen [26, 40, 137, 161]. Diese zeigen sich in der dielektrischen Spektroskopie durch ein stark ausgeprägtes Maximum in der dielektrischen Antwort des Systems [26], dem Debye-Prozess, als auch in einem deutlichen Vormaximum der Streuintensitäten von Neutronen- und Röntgenstreuexperimenten [43, 48].

7.1 Ergebnisse der XRD Messungen

Die Alkohol/Alkylhalogenid Mischungen wurden mit dem im Kapitel 3 beschriebenen Aufbau an BL9 untersucht. Für eine genauere Charakterisierung des Vormaximums wurden neben den Daten der Streuintensitäten im Bereich von $q=3-43 \text{ nm}^{-1}$ [155], auch Messungen im Kleinwinkel Streubereich ($q=3-9 \text{ nm}^{-1}$) in die Auswertung miteinbezogen. Diese ausgewerteten Daten ermöglichen eine genauere Analyse des Vormaximums. Die

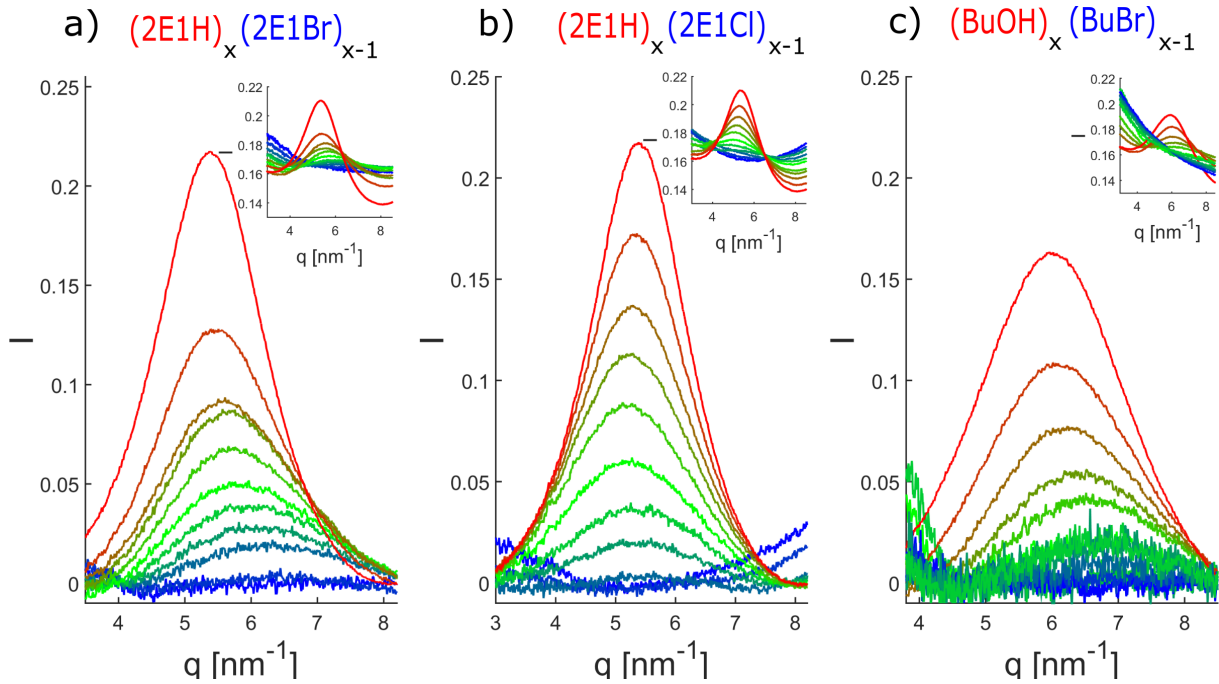


Abbildung 7.2: Kleinwinkel Daten nach Durchführung der Maximums-Extraktion (Kapitel 3.5). Die Darstellungen zeigt die Daten mit der Alkoholkonzentration für $x = 0, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40, 0,50, 0,60, 0,70, 0,80, 0,9$ und $1,0$ der a) $(2E1H)_x(2E1Br)_{1-x}$ b) $(2E1H)_x(2E1Cl)_{1-x}$ und c) $(BuOH)_x(BuBr)_{1-x}$ -Mischungen. Das Inset zeigt die jeweiligen Rohdaten der Mischungen.

dazugehörigen Diffraktogramme werden in den Abbildungen 7.1 und 7.2 dargestellt. Betrachtet werden zunächst die Reinstoffe der Mischungen (Abbildung 7.1). Die Streuintensität von 2E1H ($x=1$) zeigt ein vom Hauptmaximum separiertes Vormaximum. Dieses Vormaximum liegt bei einem q -Wert von $5,37 \text{ nm}^{-1} \pm 0,03 \text{ nm}^{-1}$. Dies entspricht mit $d = \frac{2\pi}{q}$ einer mittleren Größe der Meta-Objekte von $11,70 \text{ \AA} \pm 0,06 \text{ \AA}$ und ist stark korreliert mit der effektiven Länge der Kohlenstoffketten, die die wasserstoffgebundenen Anordnungen voneinander trennen [43]. Dadurch kann der Abstand durch die doppelten Länge des Moleküls approximiert werden. Zur Veranschaulichung ist dies in Abbildung 7.3 a) schematisch dargestellt. Durch die Interpenetration der Kohlenstoffketten ist der durchschnittliche Abstand der Cluster kleiner, als der approximierte Abstand, der mit der Länge von 15 \AA [35] für ein 2E1H Molekül ($\sigma_{2E1H}=7,5 \text{ \AA}$) abgeschätzt werden kann. Bei den Alkylhalogeniden ($x=0$) zeigt sich eine zusätzliche Schulter auf der linken Flanke

¹Messungen wurden von Thomas Büning durchgeführt

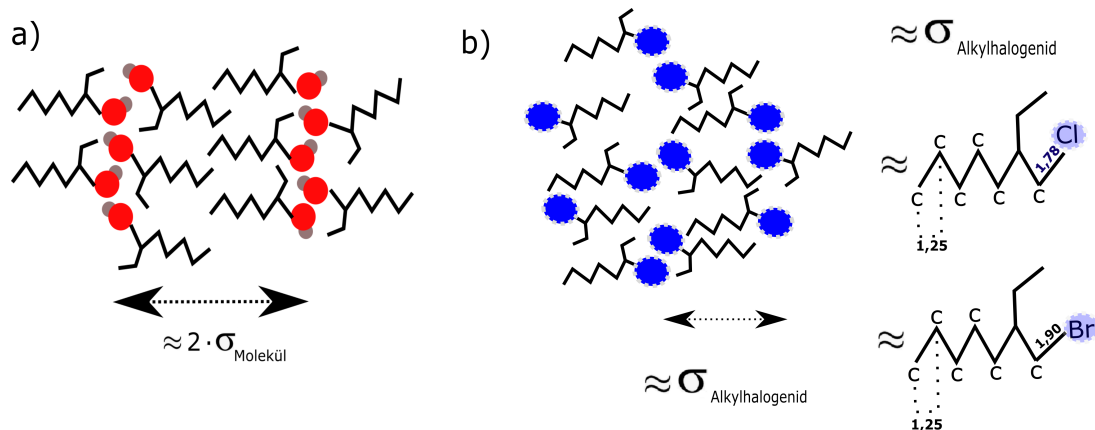


Abbildung 7.3: a) Illustration des signifikanten Abstandes der linearen Cluster und b) der Alkylhalogeniden unter Einbezug der durchschnittlichen Moleküllänge σ .

des Hauptmaximums, bei einem q -Wert von $q=7-10 \text{ nm}^{-1}$. Diese Struktur ist bei 2E1Br stärker ausgeprägt als bei 2E1Cl und spiegelt die intermolekulare Br-Br- (oder Cl-Cl-) Korrelationen wider (Abbildung 7.3 b)), die durch eine Halogen-Halogen-Wechselwirkung (London-Wechselwirkung [162]) induziert werden [163] und hauptsächlich auf deren hohe Polarisierbarkeit zurückzuführen ist [162, 164, 165]. Durch die anziehende Wechselwirkung kann der Abstand der Br-Br- (oder Cl-Cl-) Korrelationen mit einer Moleküllänge approximiert werden. Mit einer Abschätzung einer voll gestreckten Alkylkette [29] und einem Kohlenstoff-Halogen Abstand von $1,78 \text{ \AA}$ [166] und $1,90 \text{ \AA}$ [165] für Kohlenstoff-Chlor und Kohlenstoff-Brom, ergibt sich eine berechnete effektive Moleküllänge von ca. $8,96$ und $9,06 \text{ \AA}$ für 2E1Cl und 2E1Br, was umgerechnet zu einem Streubeitrag im Bereich von 7 nm^{-1} führt und stimmt somit mit dem Bereich der beobachteten Schulter überein. Eine Separation dieses Maximums ist auf Grund der Nähe zum Hauptmaximum nicht möglich. Bei Zugabe des Alkylhalogenids zu den reinen Alkoholen nimmt die Intensität des Hauptmaximums ab, während es sich zu höheren q -Werten verschiebt. Die konzentrationsabhängigen Streuintensitäten des Hauptmaximums lassen sich als eine Superposition der Reinstoffe wiedergeben und sind daher unabhängig von den Veränderungen der strukturellen Anordnungen (siehe Anhang 9.6 am Beispiel der $(2\text{E1H})_{0,55}(2\text{E1Cl})_{0,45}$ -Mischung dargestellt). Die Veränderung der Intensität und Position des Hauptmaximums wird von der Änderung der Dichte der Mischungen hervorgerufen.

Die langreichweitigen Korrelationen der wasserstoffgebundenen Alkohol-Cluster werden im nachfolgenden Absatz in Abhängigkeit der Alkoholkonzentration x betrachtet. Das ausgeprägte Vormaximum des reinen Alkohols nimmt mit Zugabe der Alkylhalogeniden (2E1Cl und 2E1Br) an Intensität ab, während sich das Maximum zu höheren q -Werten verschiebt (siehe Abbildung 7.2 und Inset Abbildung 7.1). Für einen direkten Vergleich zu dem Modellsystem von Hennous et al.[50] wurden zu den 2E1H/2E1Br- und 2E1H/2E1Cl-Mischungen auch Butanol/Brombutan-Mischungen mittels XRD Experimente im Bereich von $q = 3-9 \text{ nm}^{-1}$ gemessen (Details zum Versuchsaufbau sind in Kapitel 3 beschrieben).

Diese Streuintensitäten sind in Abbildung 7.2c) dargestellt. In beiden dargestellten Fällen, zeigen sich eine starke Intensitätsabnahme und eine Verschiebung des Vormaximums zu höheren q -Werten mit der Erhöhung der Alkylhalogenidkonzentration.

Für eine genauere Betrachtung der Position q_{pp} , der Intensität I_{pp} und Halbwertsbreite σ_{pp} wurde die Maximumsanalyse, wie in Kapitel 3.5, für alle drei Alkohol/Alkylhalogenid-Mischungen durchgeführt. Die dazugehörigen Ergebnisse sind in Abbildung 7.4 dargestellt.

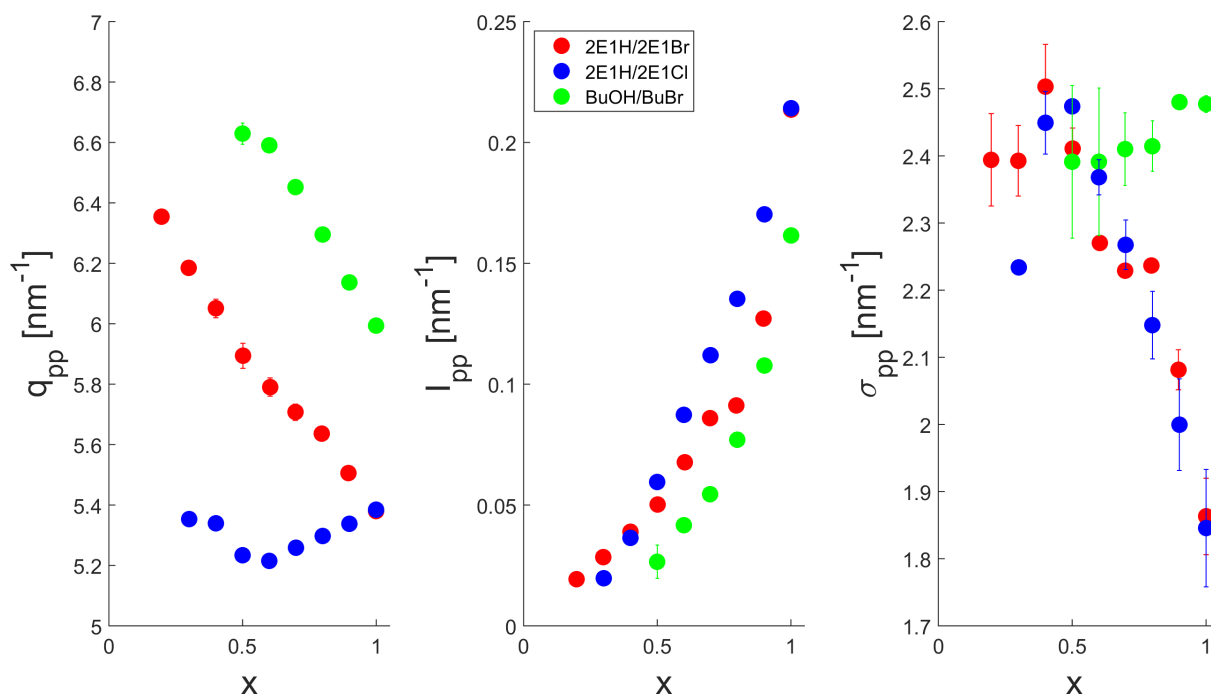


Abbildung 7.4: Ergebnisse (Position q_{pp} , Intensität I_{pp} und Halbwertsbreite σ_{pp}) der Analyse der Streuintensitäten $I(q)$ (Abbildung 7.2) der $(2E1H)_x(2E1Br)_{1-x}$ - (rot), $(2E1H)_x(2E1Cl)_{1-x}$ - (blau) und $(BuOH)_x(BuBr)_{1-x}$ -Mischung (grün).

Das Vormaximum verschiebt sich bei der $(2E1H)_x(2E1Br)_{1-x}$ - und $(BuOH)_x(BuBr)_{1-x}$ -Mischung mit zunehmender Alkylhalogenkonzentration zu höheren q -Werten, während die Intensität des Vormaximums systematisch abnimmt. Die Position des Vormaximums der $(2E1H)_x(2E1Cl)_{1-x}$ -Mischung bleibt hingegen nahezu konstant. Somit zeigt die Zugabe von 2E1Cl keinen großen Einfluss auf die mittlere Clustergröße. Ab einer Alkoholkonzentration von $x < 0,2-0,3$ bei 2E1Br und 2E1Cl und von $x < 0,6$ bei BuBr verschwindet das Vormaximum. Dies kann darauf hindeuten, dass zu der Reduzierung der dipolaren Anordnungen des Alkohols durch die Zugabe von Alkylhalogeniden, die wasserstoffbrückeninduzierten supramolekularen Strukturbildungen der Hydroxy-Gruppen behindert werden [167–169]. Die bromidsubstituierten Alkylhalogenide stören hierbei die Ladungsordnung deutlich stärker als die 2E1Cl-Moleküle. Ein Vergleich des Exzessvolumens der Bromobutan-Butanol- [168] und Chlorobutan-Butanol-Mischung [167] bei 303 K, zeigt ebenfalls einen größeren Einfluss des bromsubstituierten Alkyls auf das gemessene Volumen (Siehe SI 9.7). Die Depolymerisation von wasserstoffgebundenen Alkoholaggregaten und die Abnahme der dipolaren Assoziation der Komponenten führen hierbei zu einer

positiven Abweichung vom idealen Volumen. Diese Abweichung ist deutlich ausgeprägter bei der bromsubstituierten Mischung.

7.2 Ergebnisse der dielektrischen Spektroskopie

Der Verdünnungseffekt und die Unterdrückung der supramolekularen Assoziation mit abnehmender Alkoholkonzentration bedeutet, dass die Flüssigkeit von einer zunehmenden Anzahl von Molekülen ohne Wasserstoffbrückenbindung dominiert wird. Dies hat eine starke Reduzierung der Relaxationsstärke des Debye-Prozesses zur Folge.

Um dies genauer zu untersuchen, werden die Ergebnisse der dielektrischen Spektroskopie zu $(2E1H)_x(2E1Br)_{1-x}$ - und $(2E1H)_x(2E1Cl)_{1-x}$ -Mischungen dargestellt [155]. In Abbildung 7.5 a) ist der frequenzabhängige Imaginär- und Realteil der komplexen dielektrischen Konstante der $(2E1H)_{0,5}(2E1Cl)_{0,5}$ -Mischung bei drei ausgewählten Temperaturen dargestellt. Das Verlustspektrum, wie auch der Realteil der dielektrischen Konstante, zeigt zwei erkennbare Relaxationsprozesse. Der schnellere α -Prozess zeigt sich als Stufe im Realteil und als Maximum in dem Verlustspektrum. Die Intensität dieses Prozesses ist über den Temperaturbereich nahezu konstant, das Maximum weist hingegen eine stärkere Verbreiterung gegenüber dem bei niedrigeren Frequenzen erkennbaren Debye-Maximum auf. Dieses nimmt mit sinkender Temperatur an Amplitude zu, was auf die Bildung von supramolekularen Strukturen mit größerem Gesamtdipolmoment bei 170 K hinweist. Im

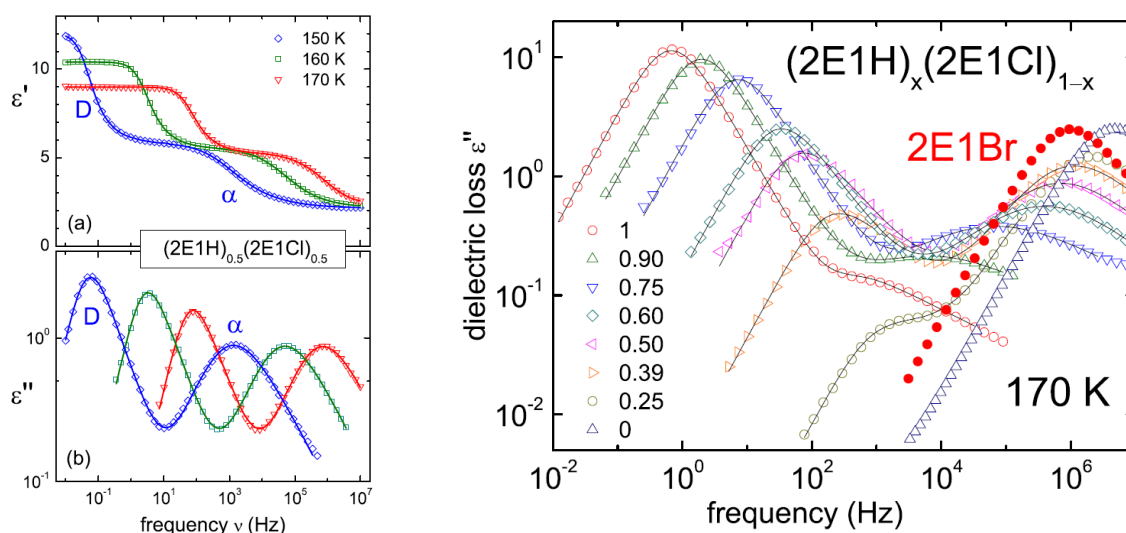


Abbildung 7.5: a) Die Frequenzabhängigkeit des Real- und Imaginärteils der komplexen Dielektrizitätskonstante von $(2E1H)_{0,5}(2E1Cl)_{0,5}$. b) Verlustspektren der $(2E1H)_x(2E1Cl)_{1-x}$ -Mischungen in Abhängigkeit der Alkoholkonzentrationen x bei einer Temperatur von 170 K. Übernommen aus [155], mit Genehmigung von AIP Publishing.

Folgenden wird der Einfluss der Alkylhalogenidkonzentration auf den Debye-Prozess der

(2E1H)_x(2E1Cl)_{1-x}-Mischung genauer untersucht (Abbildung 7.5 b)). Die Ergebnisse liefern im Anschluss Rückschlüsse auf die supramolekulare Struktur. Der Vergleich mit früheren dielektrischen Ergebnissen für (2E1H)_x(2E1Br)_{1-x} [156] zeigt, dass die Konzentrationsabhängigkeit der Spektren, den von (2E1H)_x(2E1Cl)_{1-x} ähneln. Das größere Molekulargewicht von 2E1Br sorgt dafür, dass die primäre Relaxation in den bromierten Flüssigkeiten etwas langsamer ist als in dem chlosubstituierten Alkyl [155]. Es zeigt sich eine deutliche Abnahme der Stärke des Debye-Prozesses bei Erhöhung der Alkylhalogenidkonzentration, während die Intensität des α -Prozesses einen gegensätzlichen Trend folgt. Einen ähnlichen Verlauf lässt sich auch in den Messungen von (2E1H)_x(2E1Br)_{1-x} erkennen [156]. Zur genaueren Analyse werden das Debye-Maximum und der α -Prozess mit einer Superposition der Cole-Davidson Funktion ausgewertet². Die beste Anpassung dieser Funktion ist als durchgezogene Linie in Abbildung 7.5 illustriert. Die Ergebnisse

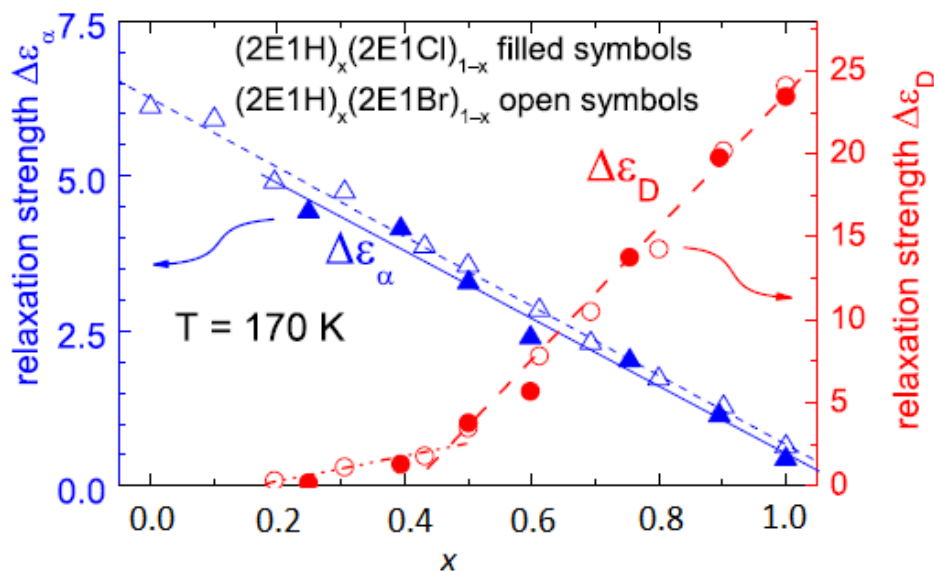


Abbildung 7.6: Ergebnisse der Relaxationsstärken $\Delta\epsilon_D$ und $\Delta\epsilon_\alpha$ von (2E1H)_x(2E1Cl)_{1-x} (geschlossene Symbole) und (2E1H)_x(2E1Br)_{1-x} (offene Symbole). Übernommen aus [155], mit Genehmigung von AIP Publishing.

der Relaxationsstärke des Debye-Prozesses $\Delta\epsilon_D$ und des α -Prozesses $\Delta\epsilon_\alpha$ bei 170 K sind in Abbildung 7.6 dargestellt. Der α -Prozess beider Mischungen verhält sich nahezu linear in Abhängigkeit der Alkoholkonzentration, was auf eine gute Mischbarkeit der Monomere hinweist. Die Relaxationsstärke des Debye-Prozesses lässt sich hingegen in zwei Konzentrationsbereiche einteilen. Vom reinen 2E1H nimmt die Relaxationsstärke mit zunehmender 2E1Br/2E1Cl Konzentration rapide ab (bis $x \approx 0,5$). Ab einer kritischen Konzentration von $x < 0,5$ ist die Stärke des Debye-Prozesses wesentlich geringer, bis sie ab einer Konzentration von $x < 0,2$ nicht mehr detektierbar ist. Das bedeutet, dass bei Zugabe von den Alkylhalogeniden die supramolekularen Strukturen des Alkohols sukzessive destabilisiert werden, was sich in der rapiden Abnahme der Relaxationsstärke erkennbar macht. Für

²Durchgeführt von Jonas Lueg [155]

einen Vergleich der Ergebnisse der beiden Messmethoden muss der unterschiedliche Temperaturbereich beachtet werden. Bei niedrigen Temperaturen (170 K) wird die vermehrte Bildung von größeren Meta-Objekten des Alkohols begünstigt [170]. Die dielektrischen Ergebnisse zeigen in diesem Temperaturbereich eine deutliche Destabilisierung der größeren wasserstoffbrückegebunden Cluster durch Zugabe beider Alkylhalogenide. Bei höheren Temperaturen formen die Alkohol-Moleküle kleinere Strukturen, die von dem bromsubstituierten Alkyl deutlich gestört werden [169]. Der Einfluss des 2E1Cl-Moleküls auf die mittlere Clustergröße ist jedoch gering, was darauf hindeutet, dass der Verdünnungseffekt dominiert. Dies zeigt sich in der konstanten Position des Vormaximums und der linearen Veränderung der Streuintensität des Vormaximums bei 295 K.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Halogenalkane die Bildung der linearen Anordnungen effektiv bei niedrigen Temperaturen behindern, wobei sich bei kleineren Alkoholkonzentrationen, kleinere schnell relaxierende Strukturen bilden [171, 172]. Es ist wahrscheinlich, dass der strukturelle Ursprung dieser Verringerung der Relaxationsstärke des Debye-Prozesses und auch die Intensitätsabnahme des Vormaximums durch die sterische Hinderung der Halogenalkane verursacht werden.

7.3 Vergleich der theoretischen und experimentellen Daten

Im Folgenden werden die XRD Ergebnisse mit den simulierten Ergebnissen (durchgeführt bei 300 K) des OPLS AA Modells der $(\text{BuOH})_x(\text{BuBr})_{1-x}$ -Mischung [50] verglichen. Der molekulare Ursprung des Vormaximums im Strukturfaktor von reinen Alkoholen ist das Ergebnis der Selbstaggregation von Molekülen in kleinen Clustern, ist jedoch nicht direkt korreliert mit der räumlichen Heterogenität [54, 173]. Die Streuintensität wird aus dem Gesamtstrukturfaktor berechnet, welcher sich aus den partiellen Strukturfaktoren zusammensetzt. Ein großer Beitrag zu der Streuintensität des Vormaximums wird durch den OO-Strukturfaktor gebildet [173]. Aus diesem Grund lassen sich die XRD Ergebnisse und die Analyse des OO-Strukturfaktors vergleichen. In Abbildung 7.7 sind die Tendenzen der Maxima gegen die Alkoholkonzentration aufgetragen. Anhand der Pfeile wird der unterschiedliche Verlauf der Maxima deutlich. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Hennous et al. [50] zeigt sich über den messbarem Konzentrationsbereich ein nahezu konstanter Wert für die Breite des Vormaximums von der $(\text{BuOH})_x(\text{BuBr})_{1-x}$ -Mischung, während sich das Vormaximum zu größeren q -Werten verschiebt (Abbildung 7.7). Eine Verschiebung und Aufspaltung des Vormaximums, ähnlich zu dem Maximum in dem OO-Strukturfaktor,

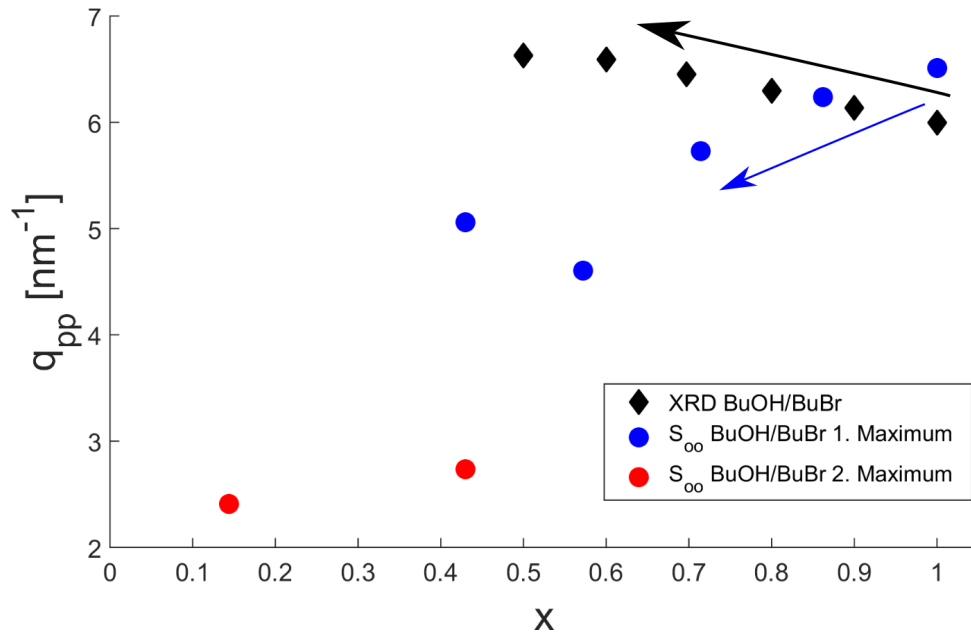


Abbildung 7.7: Vergleich der Ergebnisse von Hennous et al. [50] mit der Position des Vormaximums der XRD Messungen. Die Maxima des OO-Strukturfaktor S_{OO} wurden mit einer PearsonVII-Funktion angepasst, um die genauen Position des Maximums zu analysieren.

konnte in den Streuintensitäten nicht beobachtet werden. Jedoch liegt der Bereich von $q < 3\text{nm}^{-1}$ unterhalb des analysierbaren Messbereichs. Es lässt sich zumindest in den vorliegenden Datensätzen kein Hinweis auf entstehende Nanodomänen erkennen, die sich in einem weiteren Maximum bei $2,5\text{nm}^{-1}$ äußern würden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Monohydroxy Alkohole, die aus einer Alkylkette und einer hydrophilen Kopfgruppe bestehen, bilden über Wasserstoffbrückenbindungen komplexe Netzwerke, deren Struktur durch die Wechselwirkung zwischen Selbstassoziation und sterischer Hinderung bestimmt wird. In der vorliegenden Arbeit wurden die Auswirkungen der molekularen Architektur und der thermodynamischen Bedingungen auf diese Strukturbildung systematisch mit einer Kombination von Röntgendiffraktionsexperimenten, Molekulardynamik Simulationen und dielektrischer Spektroskopie untersucht.

Die supramolekulare Struktur der MAs wurde mittels Röntgendiffraktion über die Analyse des charakteristischen Vormaximums, welches bei Wellenvektorüberträgen zwischen $q \approx 3\text{-}10 \text{ nm}^{-1}$ zu beobachten ist, untersucht und mit Hilfe von Berechnungen der Streuintensität über Molekulardynamik Simulationen interpretiert. Die Position des Vormaximums korreliert mit der Größe der durch Ladungsordnung entstandenen Meta-Objekte. Die Intensität des Vormaximums ist proportional zu den partiellen Strukturfaktoren aller Atome. Hierbei reduzieren Antikorrelationen zwischen den geladenen Kopfgruppen und den ungeladenen Alkylketten die Gesamtintensität im Bereich des Vormaximums. Dieser Effekt ist ausgeprägter bei längeren Kohlenstoffketten und erklärt die Abnahme der Streuintensität mit größer werdender Kettenlänge. Dies zeigt, dass eine Interpretation der Intensität allein durch experimentelle Befunde kritisch betrachtet werden muss.

Eine systematische Untersuchung des Einflusses der sterischen Hinderung auf die Mikrostruktur wurde anhand der Variation der Länge der Kohlenstoffkette und der Position der Hydroxy-Gruppe durchgeführt. Die erhöhte sterische Hinderung durch längere Alkylketten, als auch durch höhere Verzweigung der Kohlenstoffkette, sorgt für eine vermehrte Bildung von zyklischen Strukturen mit einer Clustergröße von 4 bis 6 Molekülen. Bei niedrigen Temperaturen zeigt sich bei den n-Octanolen eine Zunahme der Größe der Meta-Objekte, als auch eine Zunahme der Relaxationsstärke des Debye-Prozesses. Dies deutet auf die Bildung von längeren linearen und linear verzweigten Strukturen hin, die durch Ringöffnungseffekte gefördert werden. Die strukturellen Veränderungen stehen im direkten Zusammenhang mit der Zunahme des resultierenden Dipolmoments, welches sich im Verhalten des Kirkwood-Faktors zeigt, sowie in der Vergrößerung der Abstände zwischen den Clustern. Anhand dieser Kombination der verschiedenen Methoden (XRD, MD Simulation, dielektrische Spektroskopie) ist es erst möglich, den Einfluss der sterischen

Hinderung durch die Alkylketten auf die Strukturbildung umfassend zu beschreiben. Zusätzlich zu der Untersuchung der reinen MAs wurde der Einfluss der molaren Zusammensetzung eines Mischungspartners auf die bekannte Struktur des Ausgangsstoffes in Abhängigkeit der Konzentration betrachtet. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der Hinderung der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen durch größere Moleküle (hier Alkylhalogenide) oder stark verzweigte Alkohole, sowie der Förderung der Wasserstoffbrückenbindungen durch die Zugabe von Wasser.

Bei einer systematischen Verdünnung des Alkohols mit Alkylhalogeniden wird die Struktur bei kleinen Temperaturen sukzessiv gestört. Es zeigt sich eine rapide Abnahme der Relaxationsstärke mit zunehmender Alkylhalogenidkonzentration. Die Bildungen von schnell relaxierenden Strukturen bei niedriger Alkoholkonzentration deuten auf ein Aufbrechen der vorhandenen Struktur hin. Bei höheren Temperaturen behindert das größere bromsubstituierte Molekül die Struktur deutlich stärker als das chloresubstituierte Alkan.

Betrachtet wurde ergänzend der Einfluss von Wasser auf die Strukturbildung von Octanol Isomeren mit unterschiedlich starker Verzweigung. Die stark verzweigten Alkylketten schirmen den polaren Teil der Cluster ab. Dies erschwert eine Anlagerung des Wassers. Ist hingegen die sterische Hinderung durch die Alkylketten geringer, kann sich das Wasser über Wasserstoffbrückenbindungen binden und es bilden sich größere, zyklisch/sphärische Anordnungen. Diese Ergebnisse unterstreichen die wichtige Rolle der sterischen Hinderung, die maßgeblich die Bildung der verschiedenen Clustertypen beeinflusst und somit auch einen Einfluss auf die Löslichkeit von Wasser im System besitzt. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse lassen sich mit den oben beschriebenen temperaturabhängigen Messungen ergänzen und werfen die Frage auf, ob sich Wasser bei niedrigen Temperaturen, auf Grund der Veränderung der Mikrostruktur zu linearen Strukturen, leichter anlagert. Zukünftige Untersuchung könnten diese Frage klären.

Mischt man hingegen zwei Alkohole, die ein gegensätzliches bzw. stark unterschiedliches dielektrisches Verhalten zeigen und daher unterschiedliche supramolekulare Strukturen ausbilden, wird nicht davon ausgegangen, dass eine strukturelle Veränderung auftritt. Dennoch zeigen die Ergebnisse der Diffraktionsmessung, als auch der dielektrischen Spektroskopie, eine Abweichung vom idealen Mischungsverhältnis. Hierbei zeigt sich sowohl eine Veränderung der Relaxationsstärke bei Variation der Konzentration, als auch bei veränderlichen thermodynamischen Bedingungen. In Kombination mit den Diffraktionsergebnissen kann ein genauerer Einblick in die Veränderung der Mikrostruktur gegeben werden. Hierbei lässt sich ein Aufbrechen der zyklischen Strukturen durch Zugabe eines linearen MAs, als auch durch Temperaturverringerung oder Druckerhöhung induzieren. Darüber hinaus zeigt sich, dass die Wasserstoffbrücken bei höheren Drücken instabil werden. Dadurch brechen die zyklischen Strukturen auf und die Größe der längeren linearen Anordnungen nimmt ab.

Durch die umfassende Betrachtungsweise konnte gezeigt werden, dass die komplexe Struk-

turbildung von MAs stark von den thermodynamischen Bedingungen und der Architektur des Moleküls abhängt und mit einer Kombination aus statischer und dynamischer Betrachtung in Verbindung mit MD Simulationen umfassend beschrieben werden kann. Im Rahmen dieser Dissertation wurden systematisch temperatur- und druckabhängige Strukturbildungen untersucht, die vor allem mit Ergebnissen der Diffraktion und dielektrischen Spektroskopie interpretiert wurden. Aufbauend auf den hier gewonnenen Ergebnissen können für einen weiteren Einblick auf die Veränderung der Strukturbildung zukünftige MD Simulationen verwendet werden, die die Molekulardynamik bei unterschiedlichen thermodynamischen Bedingungen wiedergeben. Im nachfolgenden Schritt kann aus diesen MD Simulationen das resultierende Dipolmoment berechnet werden und ein direkter Vergleich zur dielektrischen Spektroskopie entstehen. Diese Erkenntnisse können genutzt werden, um weitere Modellsysteme der selbstassoziierenden Flüssigkeiten wie Armine oder ionische Flüssigkeiten in Hinblick auf die Strukturbildung zu untersuchen.

9 Anhang

9.1 Temperaturkalibrierung

Die Temperaturkalibrierung wurde durchgeführt, um die Solltemperatur und Isttemperatur der Probe bei Verwendung des Cryostream Coolers zu ermitteln. Hierzu wurde mit Hilfe eines Pt100-Elements über den elektrischen Widerstand die Temperatur gemessen. Die Isttemperaturen wurden in einer leeren Kapillare, sowie in einer befüllten Kapillare (Pentanol, Octanol), in Abhängigkeit der Solltemperatur ermittelt. Der Cryostream Cooler wurde nicht weiter als 2 cm oberhalb der Kapillare befestigt. Die Messungen wurden einmal im Rahmen einer Diplomarbeit von Alexander Faulstich und einer Bachelorarbeit von Markus Möhlenkamp durchgeführt. Die ermittelten Daten befinden sich in Abbildung 9.1.

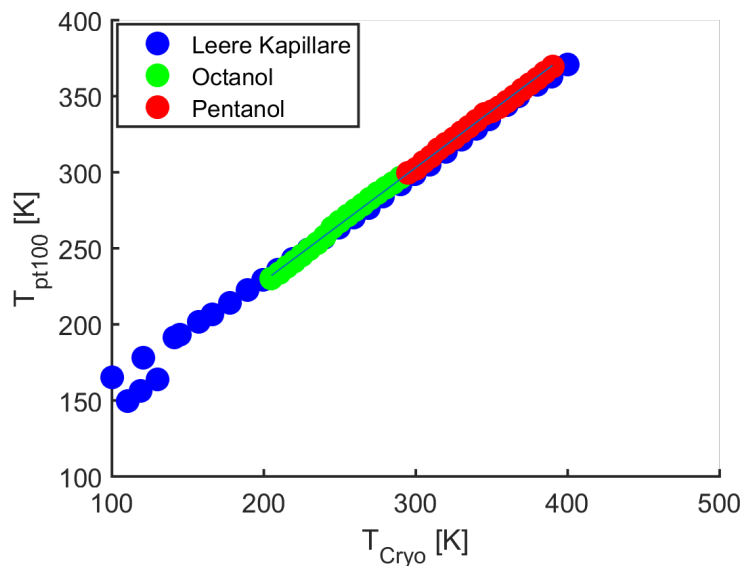


Abbildung 9.1: Temperaturkalibrierung mit der angegebenen Temperatur des Cryostream Coolers und der gemessenen Temperatur anhand eines Pt100-Elements. Die Messungen wurden einmal mit einer leeren Kapillare durchgeführt und einmal mit Octanol und Pentanol als wärmeleitendes Medium.

9.2 Lineare Alkohole

9.2.1 Vergleich der experimentellen und berechneten Dichten

In der dargestellten Tabelle werden die experimentellen Dichten der reinen Monoole, die mit dem dem Dichteschwinger gemessen wurden, mit den berechneten Dichten aus den vorliegenden Simulationen [31] verglichen. Das CHARMM Modell folgt dem Trend der experimentellen Dichten, wohingegen das OPLS- und das TraPPE-Modell stark von den experimentellen Werten abweichen.

Tabelle A: Berechnete und experimentell ermittelte Dichten.

Alkohol	OPLS-UA [g/cm ³]	TraPPE-UA [g/cm ³]	CHARMM-AA [g/cm ³]	EXP [g/cm ³]
Methanol	0.7564	0.7705	0.7879	0.791
Ethanol	0.7800	0.7744	0.8853	0.780
Propanol	0.7945	0.7937	0.8060	0.804
Butanol	0.8264	0.8360	0.8156	0.810
Pentanol	0.8428	0.8264	0.8216	0.811
Hexanol	0.8583	0.8336	0.8284	0.814
Heptanol	0.8756	0.8374	0.8333	0.822
Octanol	0.8838	0.8412	0.8384	0.825
Nonanol	0.8951	0.8483	0.8421	0.827

9.2.2 Vergleich der D8, BL2 und BL9 Ergebnisse

Darstellung der Ergebnisse der Analyse des Haupt- und Vormaximums in Abhängigkeit der Kohlenstoffkettenlänge n der linearen Monohydroxy Alkohole (von Methanol bis 1-Undecanol). Die Experimente wurden an der Strahllinie BL2, BL9 und dem Labordiffraktometer D8 durchgeführt. Die Darstellung in den Abbildungen 9.2 und 9.3 zeigt eine gute Übereinstimmung der Messergebnisse aller drei Datensätze.

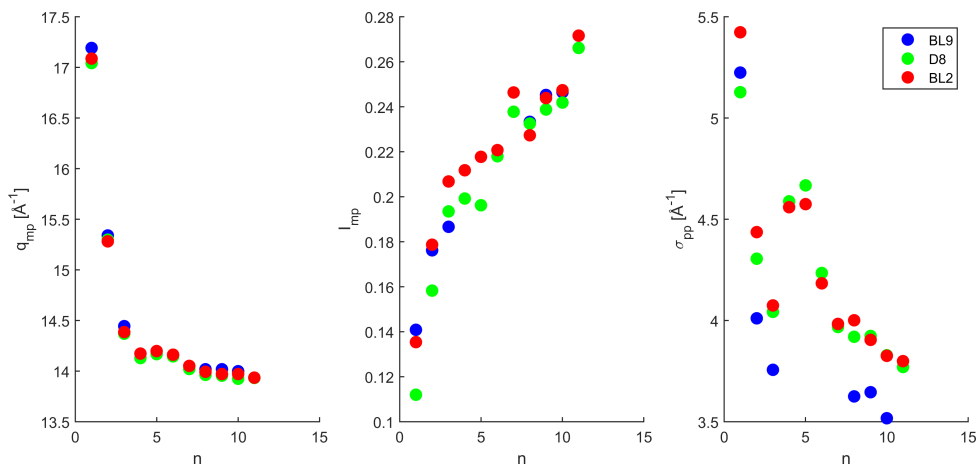


Abbildung 9.2: Ergebnisse der Analyse des Hauptmaximums der BL9, BL2 und des Labordiffraktometers (D8) im Vergleich.

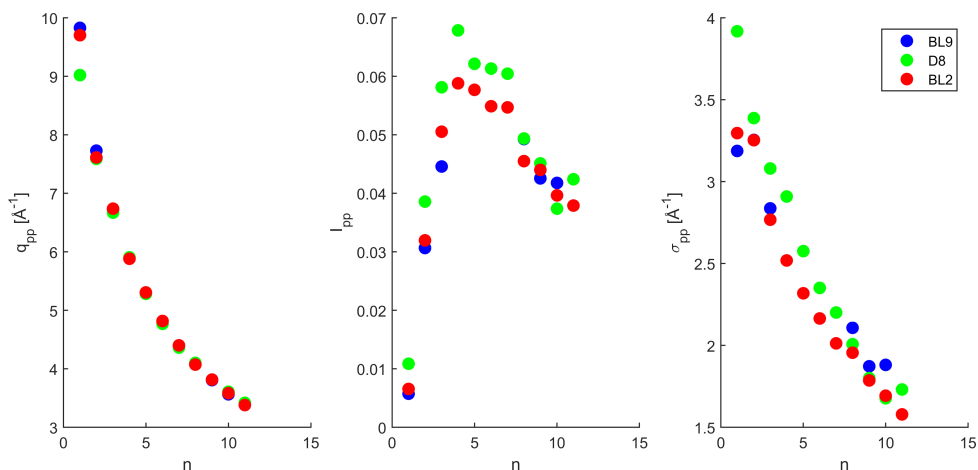


Abbildung 9.3: Ergebnisse der Analyse des Vormaximums der BL9, BL2 und des Labordiffraktometers (D8) im Vergleich.

9.2.3 Partiaalladungen der MD Simulation

Die folgende Tabelle zeigt genauere Details zu der Partiaalladungen der einzelnen Kraftfelder. Hierbei wird besonders der Unterschied eines All-Atom-Modells zu einem United-Atom Modell deutlich.

Tabelle B: Partiaalladungen der einzelnen Atome der verschiedenen Kraftfelder.

Modell	Alkohol	Atom				
		q_O	q_H	q_{C_1}	$q_{C_{mitte}}$	$q_{C_{letzte}}$
OPLS-UA	Methanol-1-Octanol	-0,700	0,435	0,265	0	0
TraPPE-UA	Methanol - 1-octanol	-0,700	0,435	0,265	0	0
Charmm-AA	Methanol	-0,650	0,420	-0,040	/	/
	Ethanol	-0,648	0,420	0,048	/	-0,270
	1-Propanol - 1-Octanol	-0,649	0,420	0,050	-0,181/-0,180	-0,270

9.3 Octanole

9.3.1 Octanol-Dichten

Vorliegend sind die experimentellen Dichten der reinen Octanol Isomere 1-, 2-, 3- und 4-Octanol, die mit dem Dichteschwinger gemessen wurden, mit den berechneten Dichten aus den MD Simulationen dargestellt. Das CHARMM Modell gibt den Trend der experimentellen Dichten wieder, im Gegensatz zu dem OPLS-Modell. Ein ähnliches Ergebnis spiegelt sich ebenfalls in dem Dichtevergleich der Monoole wieder.

Tabelle C: Berechnete Dichten der Simulationen im Vergleich zu den experimentellen Dichten.

	1-Octanol	2-Octanol
OPLS-UA	0.88376 (± 0.00197)	0.90549 (± 0.00199)
CHARMM-UA	0.83841 (± 0.00219)	0.82836 (± 0.00205)
Experiment	$0.8251 \pm 0,0001$	$0.8197 \pm 0,0001$
	3-Octanol	4-Octanol
OPLS-UA	0.88981 (± 0.00205)	0.88641 (± 0.00195)
CHARMM-UA	0.82900 (± 0.00195)	0.82683 (± 0.00202)
Experiment	$0.8236 \pm 0,0001$	$0.8201 \pm 0,0001$

9.3.2 Temperaturabhängige Diffraktionsexperimente

Vergleich der Ergebnisse der Analyse des Haupt- und Vormaximums, dargestellt auf der absoluten Skala.

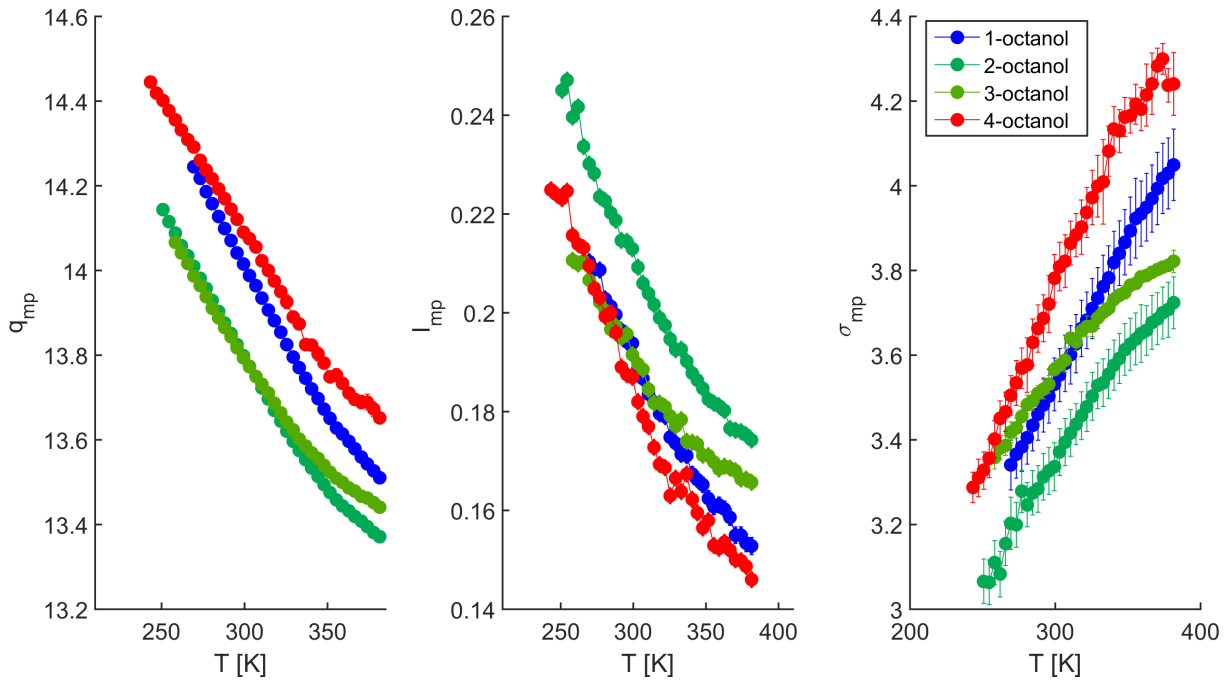


Abbildung 9.4: Ergebnisse der Analyse des Hauptmaximums.

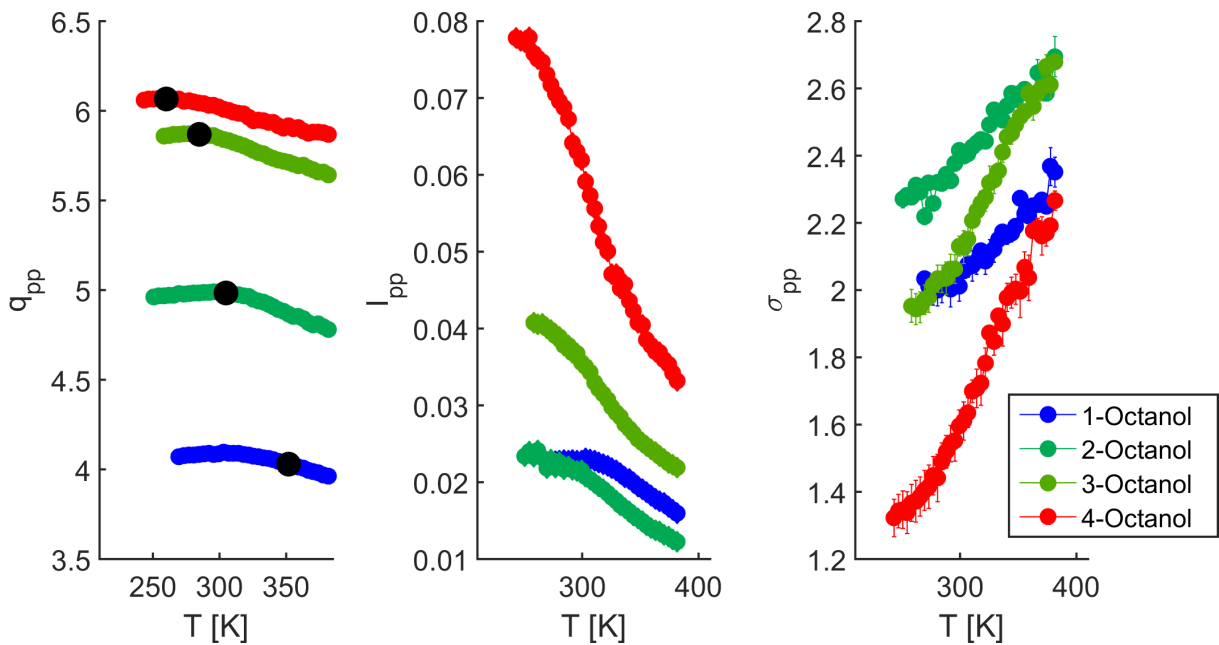


Abbildung 9.5: Ergebnisse der Analyse des Vormaximums.

9.4 Alkohol/Alkylhalogenid Mischungen

9.4.1 Superposition der Reinstoffe

Vergleich der konzentrationsabhängigen Streuintensitäten der $(2E1H)_{0,55}(2E1Cl)_{0,45}$ - Mischung und einer Superposition der Reinstoffe. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Streuintensitäten der Hauptmaxima. Das Vormaximum kann nicht durch eine Superposition der Reinstoffe wiedergegeben werden. Somit ist das Hauptmaximum unabhängig von der Veränderung der Mikrostruktur.

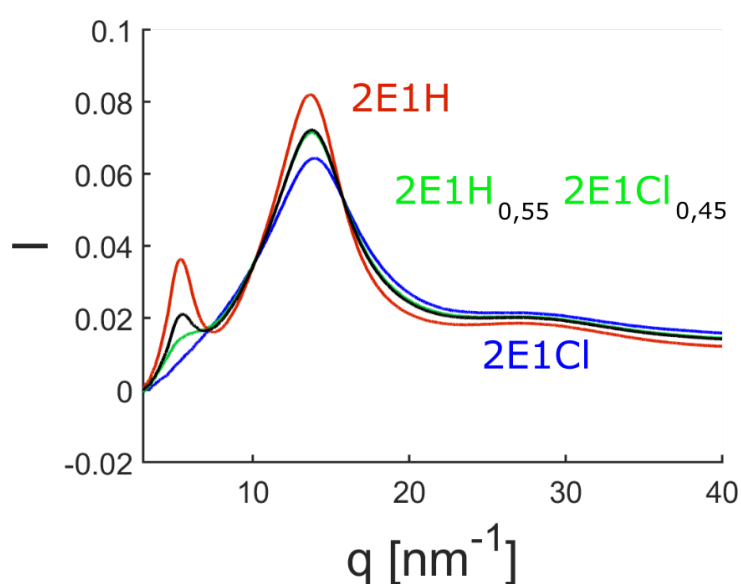


Abbildung 9.6: Vergleich der Streuintensität der $(2E1H)_{0,55}(2E1Cl)_{0,45}$ -Mischungen (grün) und der Superposition der Reinstoffe (schwarz).

9.4.2 Exzessvolumen der Alkylhalogenid/Butanol-Mischungen

Vergleich des Exzessvolumens der Bromobutan-Butanol- und Chlorobutan-Butanol- Mischungen [167, 168] in Abhängigkeit der Konzentration des Alkohols bei 303 K. Es zeigt sich eine fast doppelt so große Abweichung der Bromobutan-Butanol-Mischung vom idealen Volumen im Gegensatz zu der Chlorobutan-Butanol-Mischung. Die größeren supramolekularen Strukturen werden durch die Alkylhalogenide gestört, sodass die wasserstoffgebundenen Aggregate kleiner werden. Das Exzessvolumen steigt. Dieser Effekt ist bei den bromsubstituierten Alkylhalogenid-Alkohol-Mischungen größer.

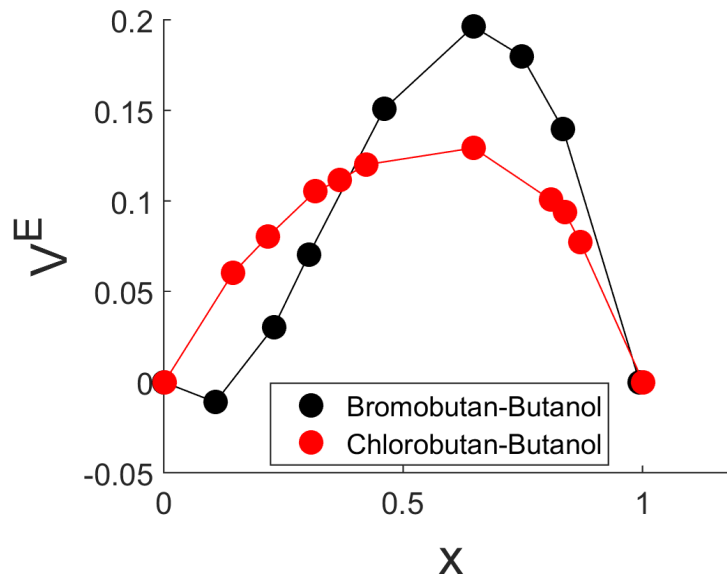


Abbildung 9.7: Vergleich des Exzessvolumens der Chlorobutan-Butanol- und Bromobutan-Butanol-Mischung [167, 168].

9.5 Alkohol/Wasser Mischungen

Darstellung der Dielektrizitätskonstante von Monool/Wasser-Mischungen [127, 129, 130]. Bei Zugabe von Wasser nimmt die Dielektrizitätskonstante ab einer Kohlenstoffkettenlänge von $n > 5$ mit steigender Wasserkonzentration ab. Die Ergebnisse der Mischungen mit kleineren Alkoholen und Wasser zeigen einen gegenteiligen Trend. Die Wasserzugabe zu den Alkoholen mit kürzerer Alkylketten fördert die vorhandenen Strukturen. Dies resultiert in einer Erhöhung der Dielektrizitätskonstante und deutet auf die Bildung von längeren linearen und linear verzweigten Anordnungen hin. Die Abnahme bei größeren Kettenlängen zeigt hingegen eine Reduzierung von längeren linearen Strukturen. Es bilden sich vermehrt Strukturen mit einem geringeren resultierenden Gesamtdipolmoment, was die Abnahme der Dielektrizitätskonstante zur Folge hat.

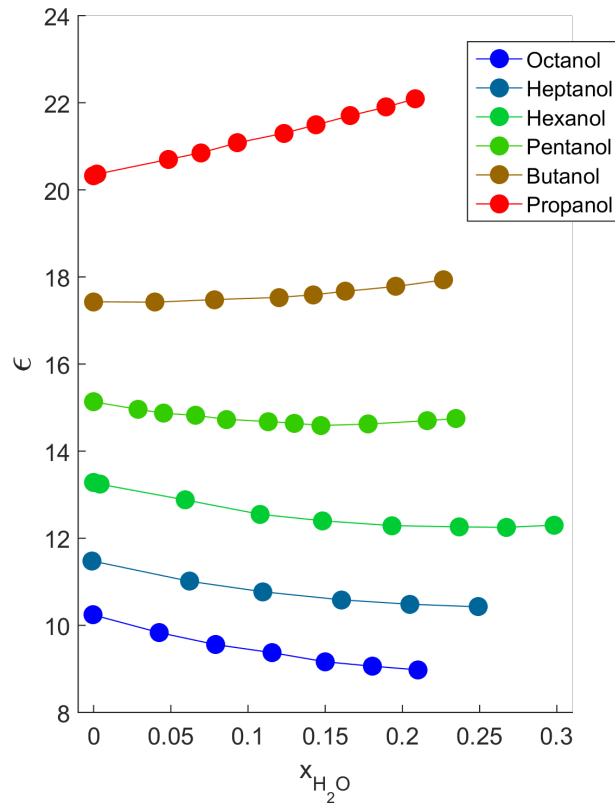


Abbildung 9.8: Vergleich der statischen Dielektrizitätskonstante der linearen Alkohol/Wasser-Mischungen [127, 129, 130]. Die 1-Octanol/Wasser-Mischung wurde bei 20°C gemessen. Alle anderen Alkohol/Wasser-Mischungen wurden bei 25°C untersucht.

9.6 2E1H/4M3H Mischungen

Darstellung der konzentrationsabhängigen Ergebnisse der XRD Messungen im Temperaturbereich von 226-303 K. Die Ergebnisse in Kapitel 6 zeigen eine deutliche Abweichung der Ergebnisse der Maximumsanalyse bei Raumtemperatur vom idealen Mischungsverhältnis. Dabei wurde festgestellt, dass sich bei Zugabe von 2E1H zu dem stark verzweigten 4M3H, Strukturen mit größeren resultierenden Dipolmoment formen. Diese Strukturen werden durch die Destabilisierung der zyklischen Strukturen des verzweigten 4M3H hervorgerufen. Diese Störung der Struktur kann durch die Variation der Temperatur beeinflusst werden (siehe Kapitel 6.2). Hierbei vergrößert sich die Abweichung vom idealen Mischungsverhältnis mit sinkender Temperatur. Dies ist deutlich in dem Verlauf der Intensität und der Breite des Vormaximums zu erkennen.

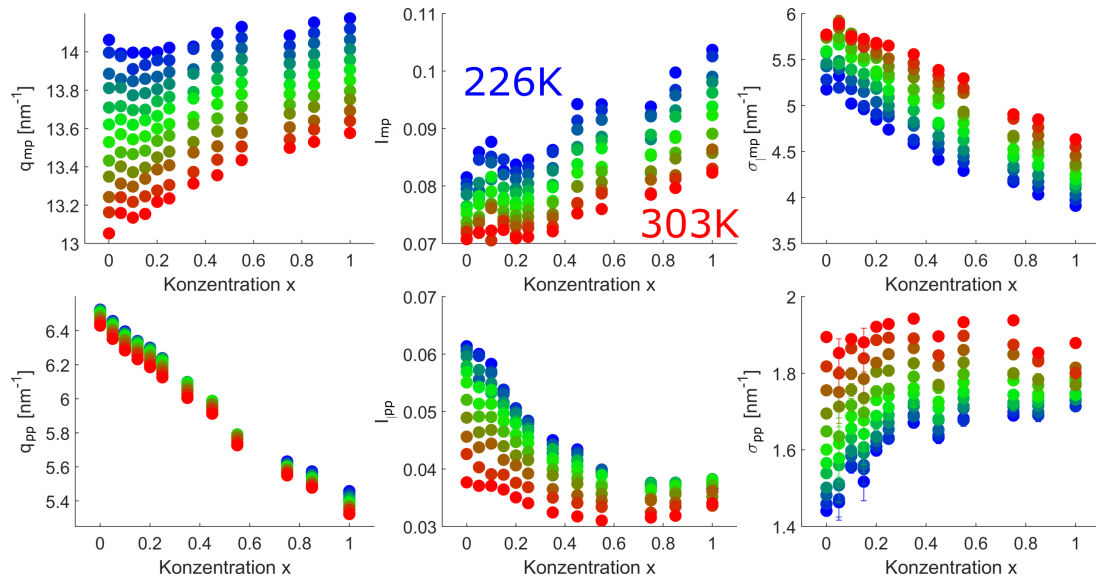


Abbildung 9.9: Ergebnisse der Position (q), Intensität (I) und Breite (σ) der Analyse Vor- und Hauptmaximums bei Temperaturen von 226 K bis 303 K.

9.7 Theoretische Grundlagen der thermischen Simulationen

Ein Großteil der XRD-Experimente wurde an den Strahllinien BL2 und BL9 der Synchrotron Strahlungsquelle DELTA durchgeführt. Momentan versorgt der supraleitende asymmetrische Wiggler (SAW) die Strahllinie BL9 mit hochenergetischer Röntgenstrahlung im Ångstrom-Bereich und einem Photonenfluss von ca. $5 \cdot 10^7 \frac{\text{photons}}{\text{s mm}^2 \text{mA}}$ [79]. An der BL9 werden unter anderem Diffraktions-, Kleinwinkelstreu-, Reflektivitäts- und Fluoreszenzexperimente durchgeführt. Der Einbau eines neuen 7T-Wigglers (SW) sorgt für eine erhöhte thermische Last auf die Bauteile in der Strahllinie BL9. Ein Teil dieser Arbeit umfasst die Berechnung dieser thermischen Belastung. Hierzu wird im Folgenden die Theorie, für die in Kapitel 9.8 behandelten thermischen Simulationen genauer erläutert.

9.7.1 Grundlagen der Wärmeübertragung

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik definiert den Begriff der Wärme [174]. Es gilt die Energieerhaltung eines Systems. Eine Energieänderung ΔE ist dadurch wie folgt definiert:

$$\Delta E = W + Q + E_M \quad (9.1)$$

Die Änderung kann durch Arbeit (W), Wärme (Q) oder durch Energie (E_M), die durch einen Massentransport das System verändert, entstehen.

Die Richtung des Wärmetransports, wenn es eine Temperaturdifferenz zwischen Umgebung und System gibt, verläuft immer vom wärmeren zum kälteren Medium (zweiter Hauptsatz der Thermodynamik). Der Wärmestrom, der sich beim Wärmetransport ergibt, ist definiert durch folgende Gleichung:

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} \quad (9.2)$$

Betrachtet man den Wärmestrom, der über eine Fläche hinweg übertragen wird, muss die Wärmestromdichte \dot{q} eingeführt werden

$$\dot{q} = \frac{d\dot{Q}}{dA}. \quad (9.3)$$

Im Allgemeinen setzt sich der Wärmetransport aus Wärmeleitung, Konvektion und Strahlung zusammen.

Die Wärmeleitung ist der Energietransport der Moleküle in einem Material mit einem Temperaturgradienten. Je höher die Temperatur des Materials, desto höher ist die kinetische Energie der Moleküle. Durch molekulare Wechselwirkungen wird die Energie der Moleküle mit höherer kinetischer Energie an Moleküle mit geringerer Energie übertragen. Diese Wärmeleitung hängt von einer stoffeigenen Konstante ab, der Wärmeleitfähigkeit λ . Die Wärmeleitfähigkeit hängt unter anderem vom Aggregatzustand des Materials ab. Die Wärmeleitfähigkeit ist besonders groß bei festen Materialien (Gitterstruktur), wohingegen Gase (z.B. $\lambda_{Luft} = 0,024 \text{ W}/(\text{Km})$) eine geringe Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Die Wärmeleitfähigkeit von Wasser bei 20°C liegt bei $\lambda = 0.604 \text{ W}/(\text{Km})$, die von Kupfer bei $\lambda = 395 \text{ W}/(\text{Km})$. Eine Wärmeleitung in der Kontaktzone zwischen einer Platte und einem Rohr ist in Abbildung 9.10 schematisch dargestellt. Hierbei besitzen die Platte und das Rohr unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten. Die Wärme wird vom heißeren zum kälteren Medium abgegeben. Die Wärmestromdichte wird dann aus Wärmeleitwiderständen $\sum s_i/\lambda_i$ und der Temperaturdifferenz berechnet.

Neben der Wärmeleitung kann ein System auch in Form von Wärmestrahlung einen Teil seiner Energie abgeben. Hierbei ist der Transport nicht an ein Medium gebunden. Jeder Körper mit einer Temperatur $T > 0 \text{ K}$ emittiert Wärmestrahlung.

Die maximale Energiestromdichte, die von einer Oberfläche eines Körpers ausgestrahlt werden kann, wird durch folgende Gleichung dargestellt

$$\dot{e}_s = \dot{q} = \sigma T^4. \quad (9.4)$$

Die Energiestromdichte lässt sich mit der Stefan-Boltzmann Konstanten σ und der vierten Potenz der Oberflächentemperatur berechnen. Diese ist bei Wärmetransportvorgängen gleichzusetzen mit der Wärmestromdichte. Ein Körper, der diese maximale Strahlung emittiert, wird schwarzer Körper genannt. Bei realen Körpern muss ein Emissionsgrad ϵ

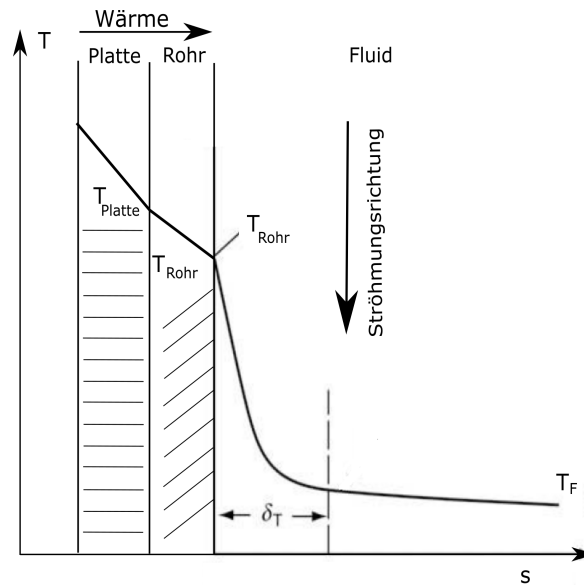


Abbildung 9.10: Eindimensionale Wärmeleitung durch mehrere Schichten (Platte und Rohr), und Darstellung des Temperaturverlaufes eines Wärmeübergangs von einer Rohrwand zur Flüssigkeit einer Kühlung mit der Strömungsgrenzschicht δ_T und der Temperatur der Flüssigkeit T_F [174].

mit einberechnet werden, der von stoffspezifischen Parametern abhängt.

Eine weitere Art des Wärmetransportes ist die Konvektion. Sie beschreibt den Energietransport in einem strömenden Medium. Die Bewegung des Mediums stellt in dem System einen Transport von Enthalpie und kinetischer Energie dar. Hierbei hängt der Wärmetransport nicht mehr alleine von stoffspezifischen Kenngrößen ab, sondern auch von den Bewegungsparametern. Darunter fallen Strömungsgeschwindigkeiten des Fluids und Turbulenzen, die z.B. in einer Kühlschleife auftreten können. Die genannten Parameter werden von der Grenzfläche der beiden Medien stark beeinflusst. Der konvektive Wärmeübergang findet somit zwischen Fluid und der Grenzfläche statt. Eine Temperaturverteilung ist ebenso in Abbildung 9.10 beispielhaft dargestellt. Es bildet sich zwischen Rohrwand und Flüssigkeit eine Grenzschicht δ_T aus, durch die Wärme transportiert wird. Dabei herrscht ein großer Temperatur- und auch Geschwindigkeitsgradient. Die Temperatur nimmt in diesem Bereich stark ab, wohingegen die Geschwindigkeit sich invers verhält [174, 175].

Näherungsweise kann angenommen werden, dass die thermische Grenzschicht sich wie eine unbewegliche Grenzschicht verhält. Im Fall, dass die Rohrwand eine höhere Temperatur aufweist als das Fluid, wird die Wärme an die Flüssigkeit abgegeben. Im Fall $T_{Rohr} < T_{Fluid}$ wird dem Fluid Energie entzogen und erwärmt die Rohrwand. Auch hier hängt die Wärmestromdichte von der Differenz der Temperaturen ab. Diese Zusammenhänge werden mathematisch durch den Wärmeübergangskoeffizienten α berücksichtigt. Die Gleichung

9.3 kann daher wie folgt zur Berechnung herangezogen werden [176]

$$\dot{q} = \alpha(T_{Rohr} - T_{Fluid}). \quad (9.5)$$

Der Wärmeübergangskoeffizient hängt von den temperaturabhängigen Stoffwerten der Flüssigkeit, sowie der Strömung und der Eigenschaften der Grenzfläche ab. Die komplexen hydrodynamischen Vorgänge erschweren es, die Wärmeübergangskoeffizienten genau berechnen zu können. Aus diesem Grund werden Ähnlichkeitsgesetze verwendet, die die Parameteranzahl reduzieren. Eine nützliche Kennzahl stellt hier die dimensionslose Nusselt-Zahl Nu dar

$$Nu = \frac{\alpha L}{\lambda}. \quad (9.6)$$

Sie wird berechnet mit der Länge L des Wärmeleiters und der Wärmeleitfähigkeit λ der Flüssigkeit. Über die Erzeugung der Strömung eines Fluids wird bei der Konvektion zwischen freier und erzwungener Konvektion unterschieden. Wird über einen Konvektionsvorgang die Temperatur des Fluids geändert und dadurch Strömung erzeugt, handelt es sich um eine freie Konvektion. Ist die Strömung durch Einbringen anderer Energien (Pumpe, Ventilatoren) erzeugt worden und es ergibt sich eine Konvektion, ist diese erzwungen. Bei der Konvektion spielt die Reynolds-Zahl Re eine entscheidende Rolle. Diese beschreibt das Verhältnis zwischen Trägheits- und Reibungskräften der Strömung und setzt sich aus der Strömungsgeschwindigkeit u , der Länge L , der Dichte ρ der Flüssigkeit und der dynamischen Viskosität η zusammen (Gleichung 9.7)

$$Re = \frac{\rho u L}{\eta}. \quad (9.7)$$

Ein weiterer wichtiger Parameter zur Berechnung einer erzwungenen Konvektion ist die Prandtl-Zahl Pr . Diese setzt sich aus dem Verhältnis zwischen der dynamischen Viskosität η , der spezifischen Wärmekapazität c_P bei konstantem Druck und der Wärmeleitfähigkeit λ zusammen (Gleichung 9.8)

$$Pr = \frac{\eta c_P}{\lambda}. \quad (9.8)$$

Die Nusselt-Zahl einer erzwungenen Konvektion lässt sich als Funktion der Prandtl- und Reynold-Zahl darstellen. Damit können Wärmeübergangskoeffizienten annäherungsweise berechnet werden, was für die thermische Simulation an den Bauteilen im Strahlengang der Strahllinie BL9 in Kapitel 9.8 durchgeführt wird.

9.8 Thermische Simulationen

9.8.1 Gründe für die thermischen Simulationen

Die Experimente dieser Arbeit fanden an der Dortmunder Elektronenspeicherring-Anlage (DELTA) statt. Die Anlage wird mit einer Elektronenenergie von 1.5 GeV und einem typischen Strahlstrom von 130 mA betrieben. Im Oktober 2020 wurde hier ein neuer supraleitender Wiggler (SW) eingebaut.

Ein Wiggler besteht aus abwechselnd gepolten Dipolmagneten, die den Elektronenstrahl auf eine sinusförmige Trajektorie lenken. Durch diese Ablenkung der Elektronen wird Synchrotronstrahlung emittiert. Auf Grund des starken Magnetfeldes entsteht eine starke Krümmung der Trajektorie, wodurch der Emissionskegel kleiner ist als der Ablenkwinkel der Elektronen. Dies führt zu einem kontinuierlichen Spektrum und wird in Abbildung

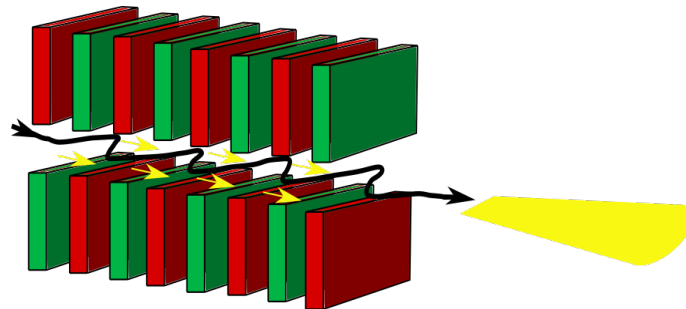
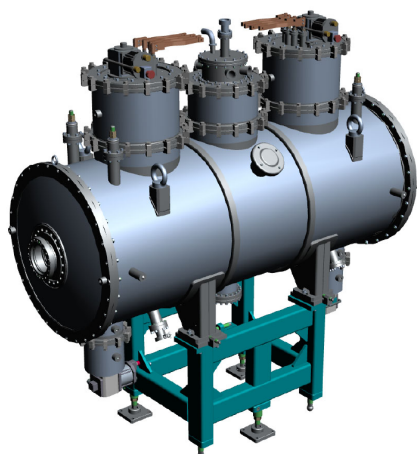


Abbildung 9.11: Schematische Darstellung von einer Magnetstruktur eines Wigners

9.11 schematisch dargestellt. Im Gegensatz zum einzelnen Dipolmagneten, erhöht sich bei dem Wiggler die Intensität um die Anzahl der Magnetpole. Wichtige Kennzahlen eines Wigners sind die Periodenlänge, die Magnetfeldstärke und die Abstände der Pole. In dem Elektronenspeicherring DELTA versorgt der supraleitende, asymmetrische Multipol-Wiggler (SAW) drei Strahlröhren (BL8-BL10) mit den für ein Experiment benötigten Röntgenstrahl. Dafür wird der im Wiggler erzeugte Röntgenstrahl in der Auslasskammer in die drei Strahlrohre aufgeteilt.

Der neue Wiggler ist wesentlich leistungsstärker und bietet für die Experimente einen größeren Photonenfluss. Darum erhöht sich die thermische Last auf die Komponenten im Strahlengang, die durch Absorption des Röntgenstrahls verursacht wird. Die Parameter des alten und neuen Wigners sind in der folgenden Abbildung 9.12 aufgeführt. Die Magnetstärke wird von 5,30 T (asymmetrische Mode) auf 7 T gesteigert und die Strahlleistung erhöht sich von 2,1 auf 8,9 kW bei einem Elektronenstrom von 100 mA.

Mit Hilfe der Simulationen soll die Eignung der Komponenten nachgewiesen werden. Im Fall der BL9 befinden sich ein Blendensystem, ein Kollimator, ein Photonabsorber und der Beamshutter im Strahl. Hierbei ist es besonders wichtig den Photonabsorber und



Eigenschaften	SAW	SW
Periodenlänge [mm]	288	128
Periodenanzahl	5	10
Magnetstrukturlänge [mm]	1440	1408
Magnetfeld [T]	5,4	7
Wigglerlänge [m]	2.50	2.20
K-Wert	149	84
Strahlungsleistung(100mA) [kW]	2,1	8.9

Abbildung 9.12: Schematische Darstellung des neuen Wiggers (links) [177] und Parameter des SAWs und des SW im Vergleich (rechts).

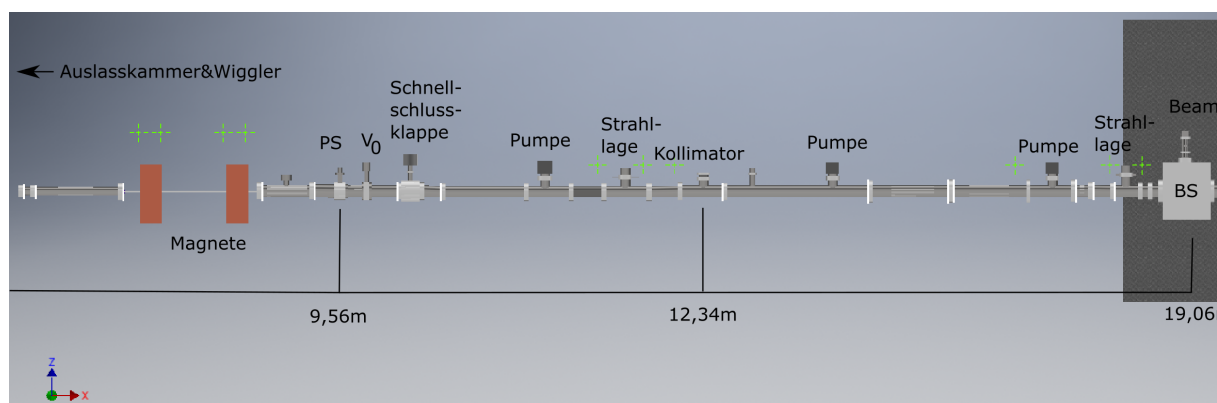


Abbildung 9.13: Schematische Darstellung der Beamlinekomponenten vor der Strahlenschutz-wand

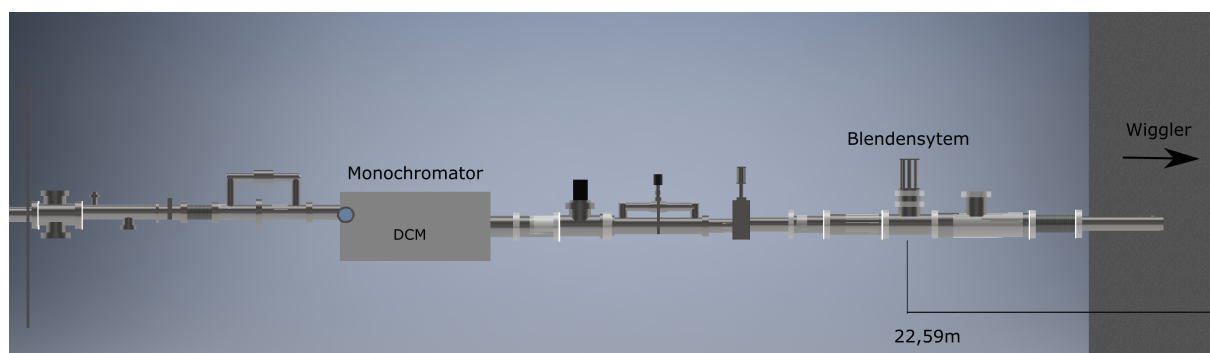


Abbildung 9.14: Schematische Darstellung der Beamlinekomponenten nach der Strahlenschutz-wand

den Beamshutter zu überprüfen, da sie essenziell für die Sicherheit der Personen und der Komponenten an der Strahllinie BL9 sind. Des Weiteren befinden sich ein Kollimator und ein Blendensystem im Strahlengang und dienen zur Begrenzung der Strahlgröße.

Alle Simulationen werden nach dem gleichen Verfahren durchgeführt. Die Bauteile sind über eine CAD-Software (Inventor) nachgebildet worden. Im Allgemeinen bestehen diese untersuchten Bauteile aus einem Absorber und einer angeschlossenen Kühlung. Die CAD-

Datei wird in ein entsprechendes Analyseprogramm (Ansys) eingepflegt. Die Simulation besteht aus zwei Teilen, zum einen aus der Simulation der Dynamik der Kühlflüssigkeit und zum anderen aus der thermisch-stationären Simulation.

Eine Fluidodynamik (CFX) Simulation gibt den Wärmeübergangskoeffizienten der Kühlung an. Hierbei kann die Wassertemperatur und die Wassermenge variiert werden. Aus den Simulationsergebnissen lassen sich unter anderem auch Strömungsgeschwindigkeiten ermitteln und Strömungslinien darstellen. Dies gibt Aufschluss über die Effizienz der Kühlung.

Die Ergebnisse der CFX-Simulation der Flüssigkeit werden auf die Grenzfläche übertragen. Die Intensität des Strahls am Bauteil wird mit einer weiteren Software (Spectra) berechnet. Die daraus resultierende Last wird auf die einzelnen Absorber projiziert. Die Simulationssoftware führt daraufhin eine thermisch-stationäre Simulation durch. Daraus erhält man die Temperaturen, sowie die Wärmestromdichten. Zur genauen Bestimmung der thermischen Last auf das Bauteil muss die Entfernung vom Bauteile zum Quellpunkt des Röntgenstrahls ermittelt werden. Diese wurde mit dem Lasertracker AT402 von der Firma Leica vermessen ¹. Die Abstände wurden von der Mitte des Wiggler, dem Quellpunkt, angegeben. Das Blendensystem befindet sich als einziges Bauteil außerhalb der Betonmauern des Beschleunigerrings. In den folgenden Abschnitten werden die Bauteile und ihre Funktion genauer erläutert und die Ergebnisse der thermischen Analyse dargestellt.

9.8.2 Untersuchung des Einflusses der Kühlung am Beispiel des Photonabsorbers

Der Photonabsorber befindet 10 m vom Quellpunkt entfernt. Er besteht aus einer Kupferplatte, an der eine schleifenförmige Wasserkühlung angebracht wurde. Mit Hilfe eines pneumatischen Antriebs ist es möglich, die Kupferplatte in den Röntgenstrahl hinein und aus dem Strahl herauszufahren. Der Photonabsorber ist mit seinem Gehäuse in der Abbildung 9.15 dargestellt.

Die Absorberplatte hat einen Durchmesser von 107 mm und besteht aus OF-Kupfer (Material 2.0040). Dieses Material besitzt eine Wärmeleitfähigkeit von 394 W/Km und eine Schmelztemperatur von 1083°C. Die auf der Rückseite der Platte angebrachte Wasserkühlung besteht aus rostfreien Stahl (Material 1.4435). Dieses Material besitzt eine Wärmeleitfähigkeit von 15 W/Km. Im Datenblatt des Photonabsorbers wird eine Grenzlast von 5 kW bezogen auf eine Fläche von $< 60\text{mm}^2$ angegeben und eine maximale Wärmestromdichte von 25 W/mm^2 . Die Wasserkühlung des Photonabsorbers soll mit 15°C warmen Wasser und einer Geschwindigkeit von 15 l/min durchflossen werden. Momentan ist die

¹Die Daten sind in Zusammenarbeit mit Tanja Schulte-Eickhoff entstanden.

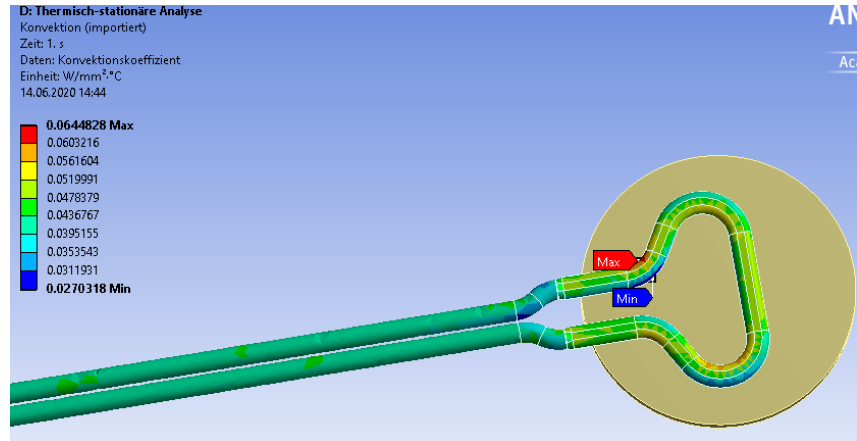
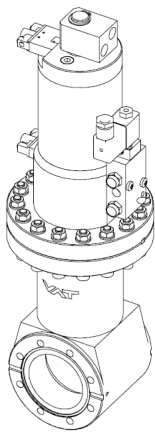


Abbildung 9.15: Konstruktionszeichnung des Photonabsorbers mit Pneumatischen Antrieb [178] (links) und mit einer Wasserkühlung (rechts).

Wasserkühlung an der internen Kühlung des Deltas angeschlossen. Das Wasser besitzt eine Eintrittstemperatur von 22°C und eine Durchflussgeschwindigkeit von 2,5 l/min. Die Simulationssoftware berechnet mit den Herstellerangaben einen Wärmeübergangskoeffizient α von durchschnittlich 50000 W/Km². Zur Überprüfung dieses Wertes lässt sich eine Übersichtsrechnung mit Hilfe der Nusselt-Zahl (Nu) durchführen. Die Berechnung beruht auf der Annahme eines geraden Rohres mit einem Innendurchmesser von 6 mm und einem Außendurchmesser von 8 mm. Ab einer Reynold-Zahl von $Re > 2300$ gilt eine Strömung als turbulent [174]. Bei dem untersuchten Bauteil ist dies der Fall. Laut dem VDI Wärmetlas [174] kann die Nusselt-Zahl für eine völlig ausgebildete turbulente Strömung in einem Rohr wie folgt beschrieben werden.

$$Nu = \frac{\alpha L}{\lambda} = \frac{(\xi/8)RePr}{1 + 12,7\sqrt{\xi/8}(Pr^{2/3} - 1)} \left[1 + \left(\frac{d_i}{l} \right)^{2/3} \right] \quad (9.9)$$

$$\xi = (1,8 \log_{10} Re - 1,5)^{-2} \quad (9.10)$$

In diesen Gleichungen sind die Parameter wie folgt definiert: L ist die Länge des Leiters, λ ist die Wärmeleitfähigkeit und d_i ist der Innendurchmesser. Die Reynoldzahl Re und Prandtl-Zahl Pr lassen sich aus den Gleichungen 9.7 und 9.8 berechnen. Bei einer Wassertemperatur von 20°C ergibt sich ein Wärmeübergangskoeffizient von ca 23527 W/m²K. Dieses Ergebnis ist halb so groß, wie der durchschnittlich berechnete Wärmeübergangskoeffizient. Es muss in Betracht gezogen werden, dass die Nusselt-Zahl mit vereinfachten Randbedingungen ermittelt wurde. Die vorliegende Kühlung ist gebogen und oval, was einen großen Einfluss auf die Reynoldzahl hat. Dadurch steigt der Wert des Wärmeübergangskoeffizienten.

Bei der thermischen Simulation wurde einerseits die Belastung durch den Strahl variiert (berechnet durch die Software und eine stark vergrößerten Last) und andererseits die

Durchflussgeschwindigkeiten und Wassertemperaturen angepasst. Die Breite des Strahls wurde mit einer Divergenz vom Quellpunkt auf 5 mrad limitiert. Die gaußförmige Wärmestromdichteverteilung beträgt im Maximum $5,27 \text{ W/mm}^2$.

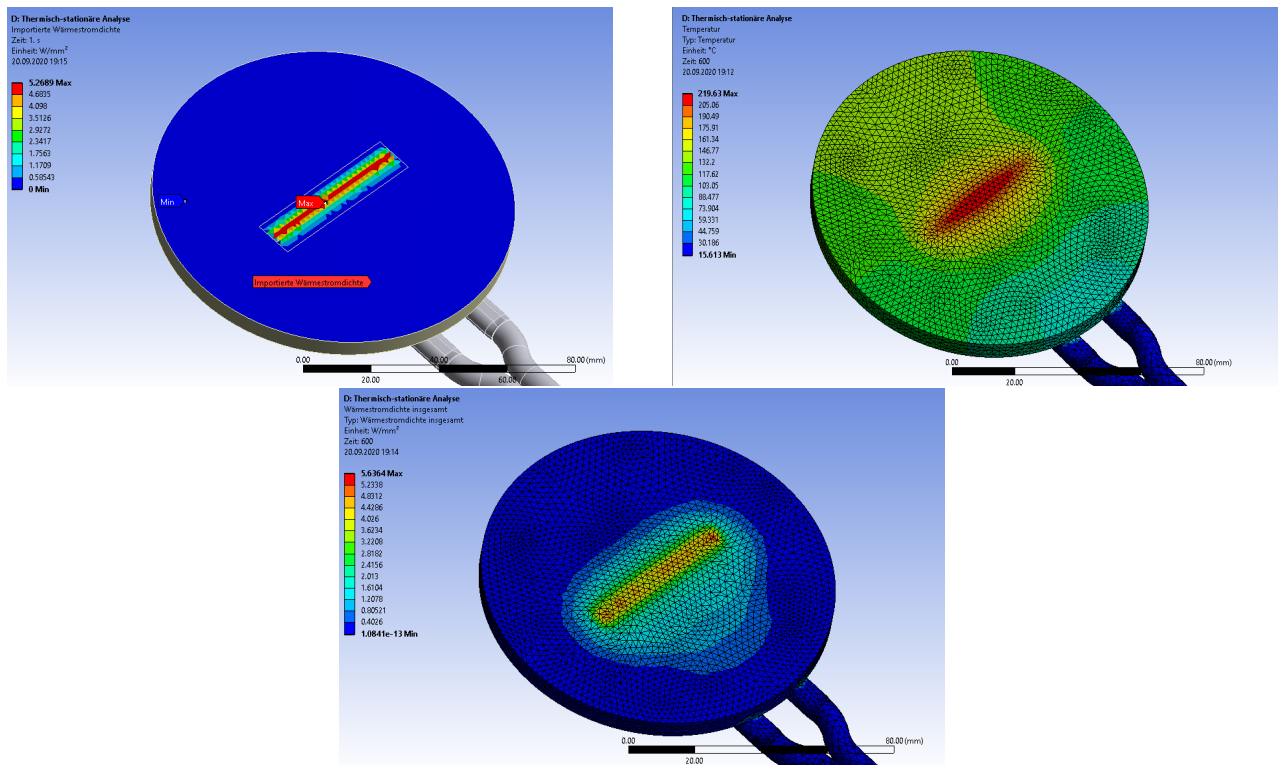


Abbildung 9.16: Mit Spectra berechneter Strahl auf Platte projiziert (links), resultierende Temperatur (rechts) und Wärmestromdichte (unten)

In dieser Tabelle sind die Parameter (T_{Wasser} , v_{Wasser}) der Wasserkühlung und die maximale Temperatur (T_{Platte}) der Kupferplatte angegeben. Die berechnete maximale Wärmestromdichte liegt in allen Fällen bei $5,6 \text{ W/mm}^2$. Eine graphische Darstellung der Simulationsergebnisse wird in Abbildung 9.16 gezeigt. Die Temperatur auf der Platte steigt bei Erhöhung der Temperatur der Kühlflüssigkeit und bei Reduzierung der Durchflussgeschwindigkeit. Eine

T_{Wasser} [°C]	v_{Wasser} [l/min]	T_{Platte} [°C]
15	15	210
15	10	218
15	5	238
20	15	215
20	10	223
20	5	243
25	15	220
25	10	228
25	5	248

geringere Durchflussmenge, bedingt durch eine geringere Strömungsgeschwindigkeit, verringert den Wärmeübergang von der Wandung ins strömende Medium. Die simulierten Temperaturen würden unter den vom Hersteller angegebenen Grenztemperaturen für das Ausheizen im Vakuum ($<250^\circ\text{C}$) liegen und somit die Platte nicht beschädigen.

Aus Sicherheitsgründen wird der Einfluss einer doppelt so großen Wärmelast berechnet. Zu Grunde gelegt wird eine Flächenlast von 5 kW auf eine Fläche von 12x50 mm. Dies entspricht eine Wärmestromdichte von 8.3 W/mm^2 . Die Simulationsergebnisse wurden in

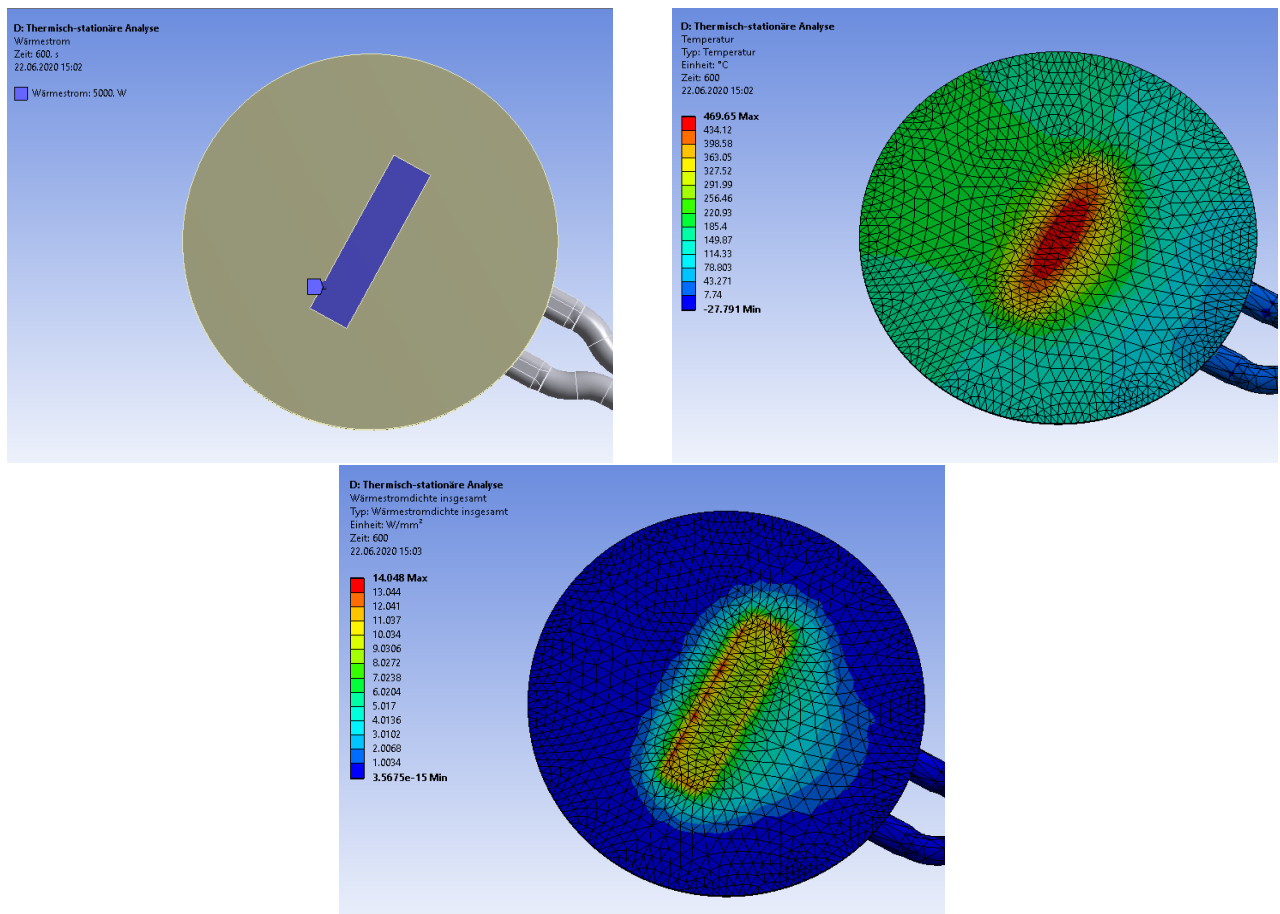


Abbildung 9.17: Eine 5kW Last auf die Kupferplatte projiziert (links), resultierende Temperatur (rechts) und Wärmestromdichte (unten).

der nachfolgenden Tabelle aufgelistet. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 9.17 die simulierten Ergebnisse der maximalen Last dargestellt. Bei Veränderungen der Parameter erhöht sich die berechnete Temperatur der Platte bis maximal 677°C bei einer Temperatur von 25°C und einer Durchflussgeschwindigkeit von 5 l/min. Diese Temperatur liegt unter der Schmelztemperatur der Kupferplatte, jedoch spielt hier die Schmelztemperatur des Lotes, mit der die Kühlschleife an die Kupferplatte angebracht wurde, eine große Rolle.

Ab einer Temperatur von 620-660°C schmilzt das kupferbasierte Hartlot. Das bedeutet, dass wir bei einer Wassertemperatur von 25°C und einer Durchflussgeschwindigkeit von 5 l/min diesen Grenzwert überschreiten würden, was zu einem Versagen des Bauteils führen würde.

Auf Basis der Ergebnisse der durchgeführten thermischen Simulationen ist zur Vermeidung einer Beschädigung des Photonens absorbers die Durchflussmenge des Kühlwassers anzuheben. Aus diesem Grund ist nach Rücksprache mit dem Hersteller der Durchfluss auf 15l/min festgelegt worden. Da die Temperatur des vorhandenen Kühlwassers schwanken kann, wurde eine weitere Simulation mit 30°C Wassertemperatur durchgeführt. Die maximale Temperatur ergibt sich dabei zu 224,6°C. Die resultierende Tem-

T_{Wasser} [°C]	v_{Wasser} [l/min]	T_{Platte} [°C]
15	15	520
15	10	570
15	5	670
20	15	525
20	10	575
20	5	675
25	15	531
25	10	579
25	5	677

peraturverteilung auf der Rückseite des Absorbers ist in der Abbildung 9.18 zusehen.

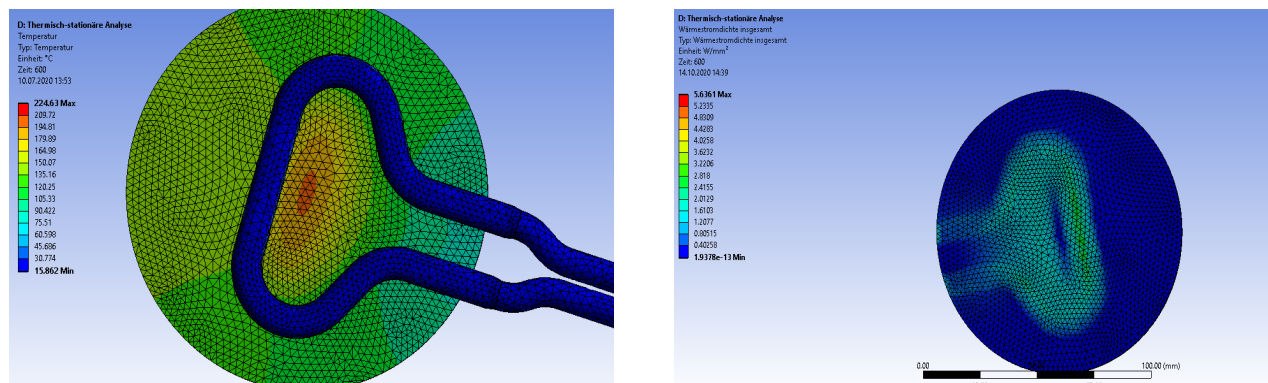


Abbildung 9.18: Temperaturanalyse der Rückseite der Kupferplatte mit einer Wassertemperatur von 30°C und einer Geschwindigkeit von 15l/min.

peraturverteilung auf der Rückseite des Absorbers ist in der Abbildung 9.18 zusehen.

Durch den Hersteller wurde ein sicherer Betrieb des Absorbers mit den festgelegten Verfahrensparametern bestätigt.

9.8.3 Untersuchung der thermischen Belastung am Kollimator

Ein weiteres Bauteil im Strahlengang ist der Kollimator. Dieser begrenzt den Strahl in der Horizontalen und befindet sich ca. 3 m hinter dem Photonabsorber. Der Kollimator besteht aus einer Kupferplatte mit einem Durchmesser von 90 mm, welche mit Hilfe einer internen Schleife gekühlt wird. Der Kollimator ist in Abbildung 9.19 dargestellt. Die Öffnung in der Kupferplatte beträgt 42x16 mm. Die seitlichen Flächen der Öffnung sind abgeschrägt. Bei Auftreffen des Strahls auf diese Flächen entsteht Wärme, die mit der

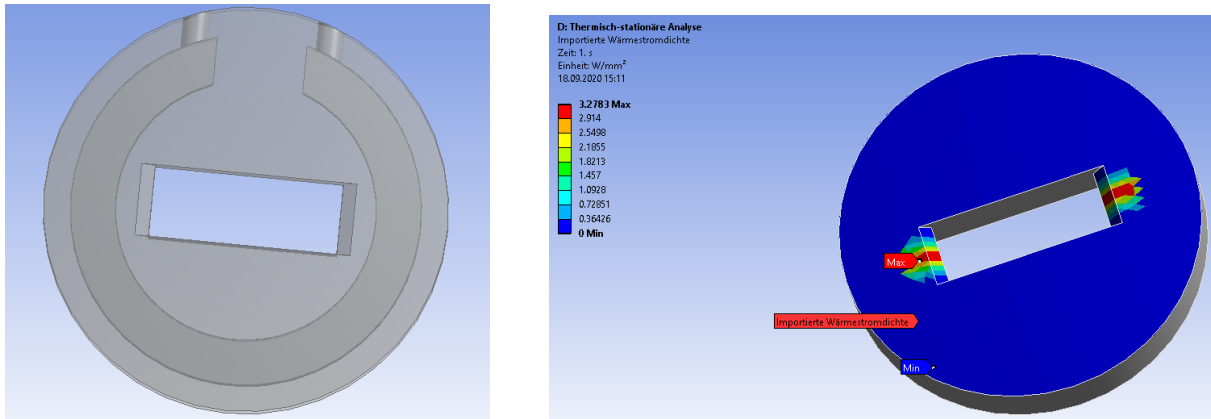


Abbildung 9.19: 3D Modell und thermische Simulation des Kollimators.

Wasserkühlung abgeführt werden soll. Der verwendete Kupferwerkstoff ist nicht bekannt. Die thermischen Simulationen wurden deshalb mit Materialwerten von handelsüblichem Kupfer (Materialnr. 2.0040) durchgeführt.

Der Kollimator ist 12,335 m vom Quellpunkt entfernt eingebaut. Damit liegt die maximale Wärmestromdichte bei dieser Entfernung bei ca. $3,3 \text{ W/mm}^2$. Der auf den Kollimator projizierte Strahl ist in Abbildung 9.19 dargestellt. Des Weiteren wurde die Divergenz von

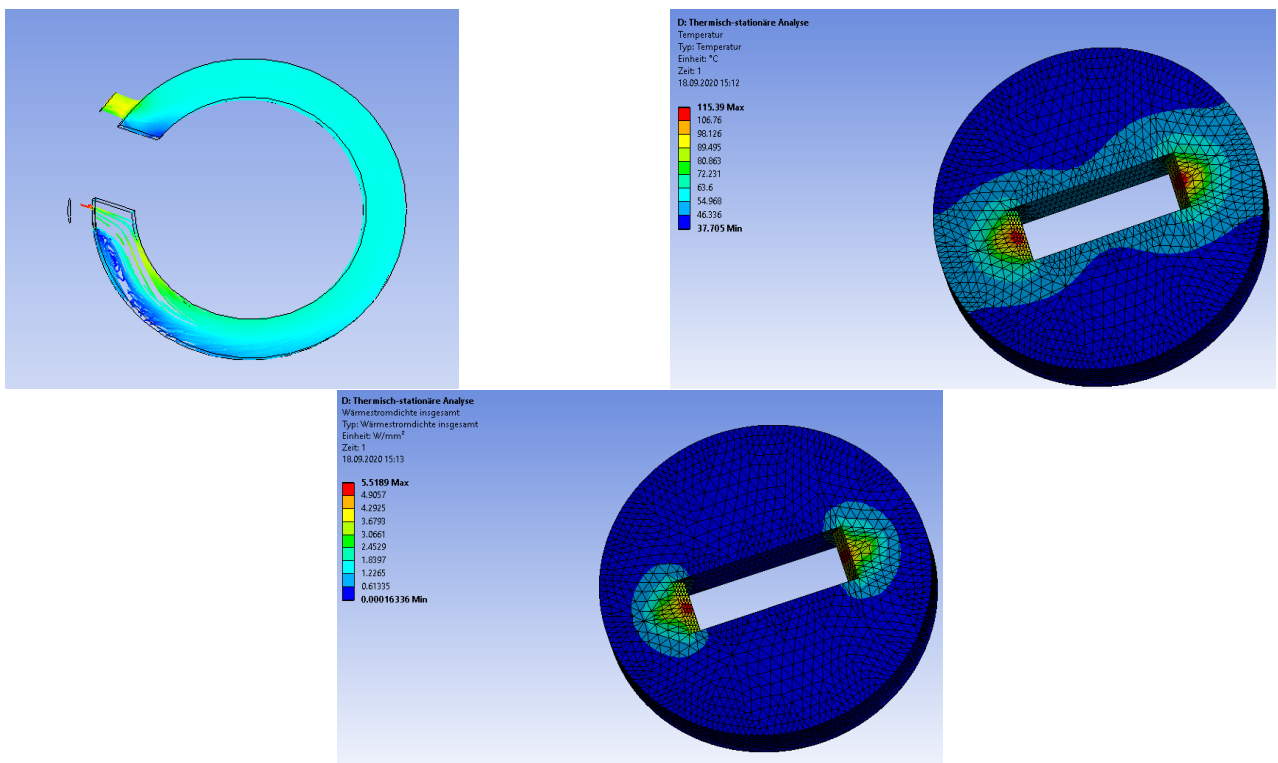


Abbildung 9.20: Eine 5kW Last auf die Kupferplatte projiziert (links), resultierende Temperatur (rechts) und Wärmestromdichte (mittig).

5 mrad berücksichtigt. Die resultierende Strahlbreite liegt bei ca. 62 mm. Die Kühlung wird betrieben mit einer Kühlwassermenge von 4,31/min. Die Kühlungen des Kollima-

tors und des Beamshutters sind in Reihe geschaltet. Damit ist die Ausgangstemperatur des Kollimators gleichzeitig die Eingangstemperatur der Kühlung des Beamshutters. Die Eingangstemperatur beim Kollimator wird mit 30°C angesetzt. Die simulierte Strömungsgeschwindigkeit in der Wasserkühlung des Kollimators ist der Abbildung 9.20 dargestellt. Deutlich wird, dass bei dem Outlet der Kühlung Wirbel entstehen. In diesem Bereich ist die Strömungsgeschwindigkeit geringer. Dies führt zwangsläufig zu einer nicht optimalen Wärmeabfuhr. Für einen optimalen Wärmeübertrag ist eine gleichmäßige Flussgeschwindigkeit notwendig. Nach der Analyse der thermischen Belastung, wird eine maximale Temperatur von 115°C berechnet. Diese Temperatur liegt weit unter dem kritischen Wert von Kupfer (siehe Kapitel 9.8.2). Die Wärmestromdichte beträgt bei $5,5\text{ W/mm}^2$. Folglich ist beim Kollimator nicht von einer Überhitzung auszugehen.

9.8.4 Einfluss des Winkels eines im Strahl befindlichen Bauteils: Beamshutter

Der Beamshutter ist essenziell für die Sicherheit an der Beamline. Er ist dafür zuständig, die Strahlung bei Betrieb zu absorbieren. Der komplette Aufbau des Beamshutters ist in Abbildung 9.21 dargestellt. Die Detailansicht zeigt die Kühlplatte des Absorbers und die Wasserzufuhr. Der Absorber besteht aus Wolframbasierten Metall (HPM 1850 der Firma H.C. Starck). Das Material wird häufig zum Strahlenschutz verwendet. Die Absorption

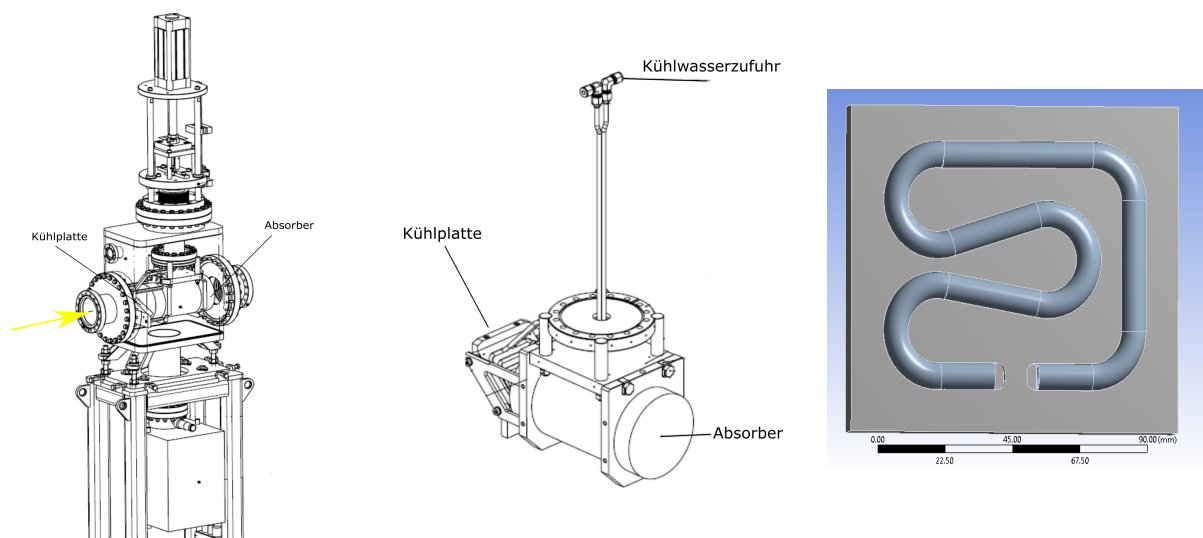


Abbildung 9.21: Konstruktionszeichnung des Beamshutters mit Kühlplatte [179], Absorber [179] und Kühlwasserzufuhr.

von Röntgen- und Gammastrahlung steht in direktem Verhältnis zur Dichte des verwendeten Materials.

Beim Einfahren des Beamshutters gelangt der Strahl zuerst auf die wassergekühlte Kupferplatte. Die $110 \times 100\text{ mm}^2$ große Platte befindet sich unter einem 45° Winkel im Strahl-

lengang. Die Kühlung wird mit einer Wassertemperatur von ca. 30°C und einer Fließgeschwindigkeit von 4,31/min betrieben. Das verwendete Material ist Kupfer OF (Materialnr. 2.0040). Die in die Platte eingelassene Kühlschleife hat einen Durchmesser von 8 mm und ist in Abbildung 9.21 gezeigt. Der Beamshutter befindet sich 19,06 m vom Quellpunkt entfernt und damit ca 7 m hinter dem Kollimator im Strahlengang.

In der Abbildung 9.22 ist die Durchflussgeschwindigkeit der Kühlflüssigkeit, die Wärmestromdichte des Strahls und die daraus resultierende Temperaturverteilung dargestellt. Unter Berücksichtigung der Begrenzung durch den Kollimator ergibt sich eine Strahlbreite von 76 mm. Bei der Darstellung der Strömungsgeschwindigkeit des Mediums in der

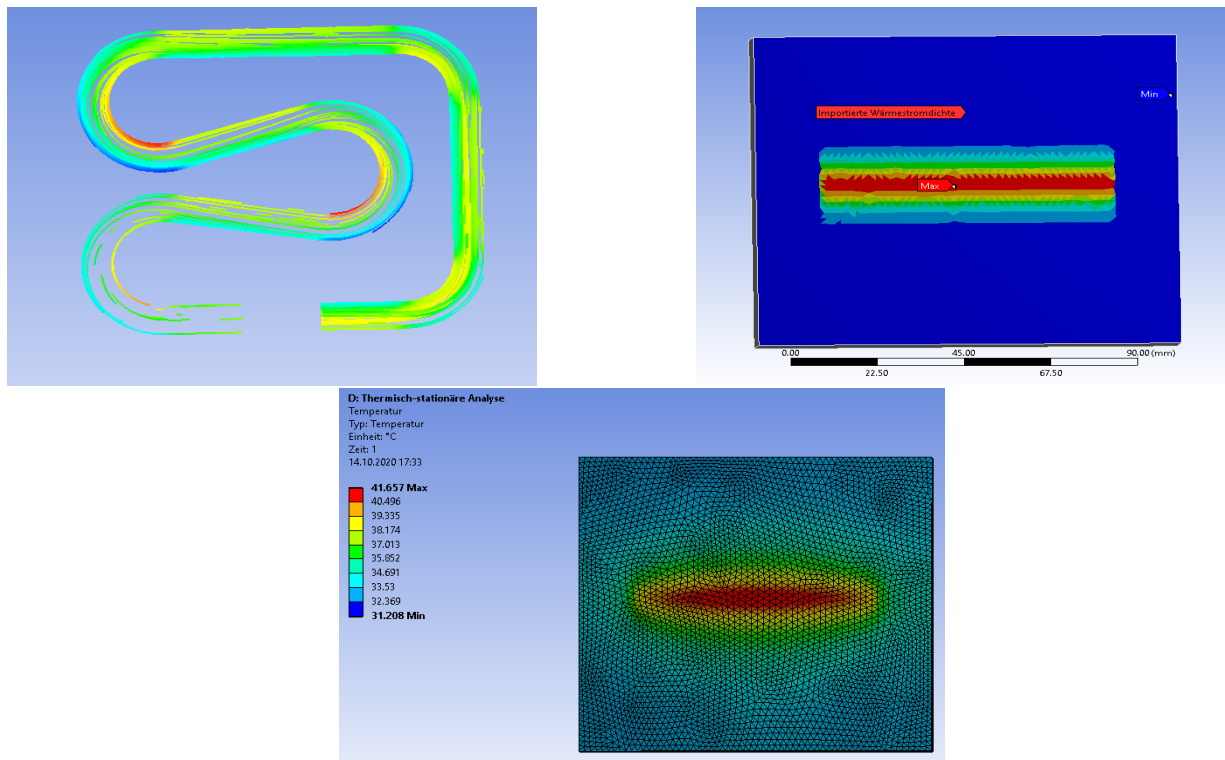


Abbildung 9.22: Darstellung der Strömungslinien in der Kühlung. Projektion des Röntgenstrahls auf den Absorber und Darstellung der resultierenden Temperaturverteilung.

Kühlbohle wird ersichtlich, dass am Outlet nur sehr geringe Fließgeschwindigkeiten vorhanden sind. Dies ist für den Wärmetransfer nicht optimal.

Um die Auswirkung des Neigungswinkels der Bohle zu berücksichtigen, wird die Wärmestromdichte mit Gleichung 9.11 korrigiert.

$$W(y_{neu}) = W(y) \cdot \sin(\theta) \quad (9.11)$$

$$y_{neu} = \frac{1}{\sin(\theta)} \cdot y_{alt} \quad (9.12)$$

Die daraus resultierende maximale Wärmestromdichte des SAWs liegt bei 0,39 W/mm². Die berechneten Ergebnisse liefern eine maximale Temperatur von 42°C.

Im Gegensatz dazu ergeben die Berechnungen mit den Parametern des neuen Wiggers einer Wärmestromdichte von $0,98 \text{ W/mm}^2$ (SW) und damit eine deutlich höhere Temperatur. Diese liegt maximal bei 60°C im Zentrum der Platte. Bei dieser Berechnung wurde der Winkel in der Simulation berücksichtigt. Zum Vergleich ergibt die Berechnung einer senkrecht zum Strahl stehenden Platte eine maximale Temperatur von 71°C und eine Wärmestromdichte von $1,37 \text{ W/mm}^2$. Der neue Wiggler verursacht somit eine Tempera-

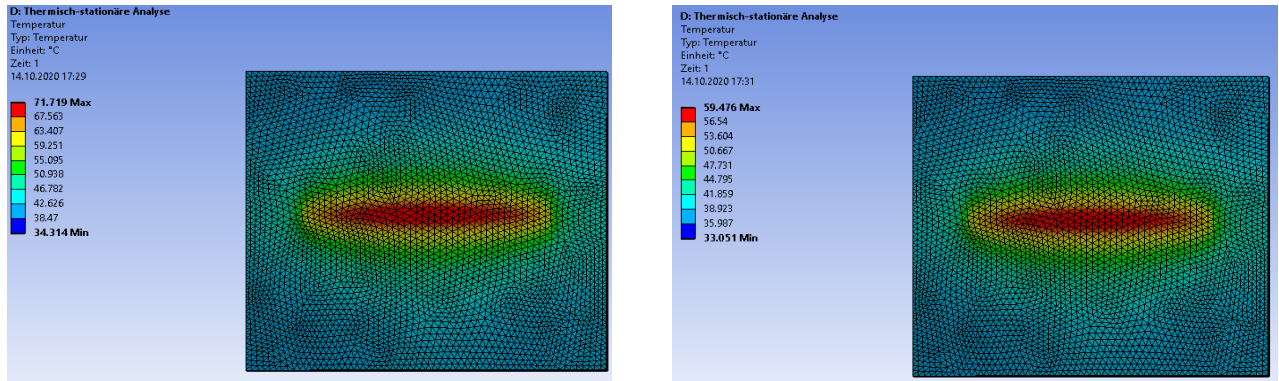


Abbildung 9.23: Die aus der Simulation resultierende Temperatur des SWs mit senkrechter Kühlplatte (links) und die berechnete Temperatur des SWs einer abgeschrägten Kupferplatte (rechts)

turerhöhung von 20°C auf die Kühlfläche des Beamshutters.

9.8.5 Untersuchung der Belastung bei Variation des Strahls: Blendensystem

Das Blendensystem (White Beam Slit System) dient zur vertikalen Begrenzung des Strahls. Es besteht aus zwei Kupferplatten mit jeweils einer Kühlschleife. Die Kupferplatten können zueinander verfahren werden und einen vertikalen Abstand von 0-30 mm annehmen. Sie stehen (in Strahlrichtung) räumlich leicht versetzt zueinander, was in Abbildung 9.24

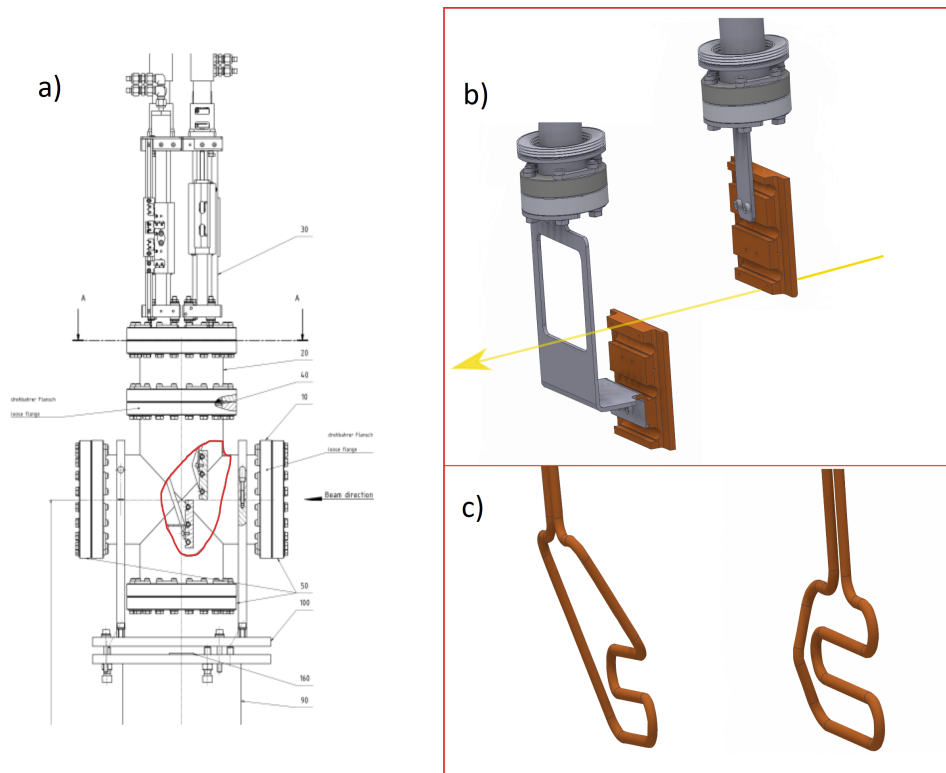


Abbildung 9.24: a) Darstellung des White Beam Slit Systems [180]. b) Detailzeichnung der beiden Blenden. c) Die Kühlleitung der jeweiligen Kupferplatte.

dargestellt ist. Auf Grund ihrer Position und Befestigung, besitzen die Kühlschleifen unterschiedlich geformte Wasserzuleitungen. Der Bereich, in dem der Wärmeaustausch stattfindet, ist bei Beiden baugleich. Daher können die Ergebnisse der ersten Simulation/Platte auf die zweite Platte übertragen werden, um Rechenzeit zu sparen. Die verwendeten Rohre haben einen Kreisringquerschnitt von $8 \times 0,5 \text{ mm}^2$. Die Kühlschleife berührt die Kupferplatte nur in dem mittleren Bereich der Platte. Für die hintere Platte würde sich ein leicht verringerter Wert der Wärmestromdichte, aufgrund der größeren Entfernung zum Quellpunkt, ergeben.

Das Blendensystem befindet sich 22,59 m vom Quellpunkt entfernt. Bei der Berechnung der Strahlbreite wurde auf die Beschränkung durch den Kollimator geachtet und es ergibt sich hier eine Breite von 93 mm. Beim Herausfahren der Blende nimmt die thermische Belastung ab. Die Strahlbelastung der beiden Kupferplatten wird in Abbildung 9.25 gezeigt.

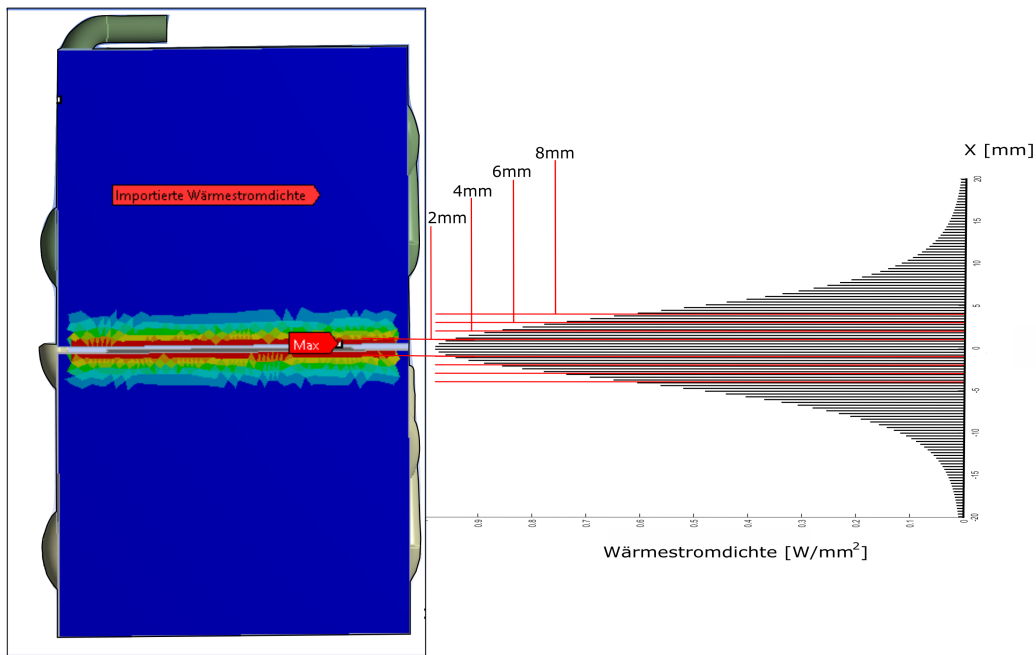


Abbildung 9.25: Darstellung der beiden Blenden mit einem Spaltabstand von 2 mm und die projizierte Wärmestromdichte des Strahls.

Auf der linken Seite der Darstellung befinden sich die beiden Blenden. Sie sind 1 mm von der x-Achse entfernt und haben deshalb einen Abstand von 2 mm zueinander. Die höheren Wärmestromdichten sind hier in rot markiert und nehmen nach außen gaußförmig ab. Auf der rechten Seite ist die Wärmestromdichte des Strahls dargestellt. Die roten Linien zeigen die Variation des Spaltabstandes. Berechnet wurde der Zustand der maximalen Belastung, d.h. wenn der komplette Strahl auf das Blendensystem fällt. Zusätzlich wurde mit den Spaltabständen von 2 mm, 4 mm, 6 mm und 8 mm simuliert. Der Punkt der maximalen Wärmestromdichte liegt in der Mitte des Strahls bei $0,9818 \text{ W/mm}^2$. Die Konvektion des Kühlrohres, die bei der Simulation berechnet wurde, liegt bei 13509 W/Km^2 . Die Abbildung 9.26 zeigt In- und Outlet der Kühlung. Sie wird mit einem Durchfluss von $4,31/\text{min}$ und einer Temperatur von 60°C betrieben. In Tabelle D werden Simulationsergebnisse zu allen untersuchten Blendenabständen aufgeführt. Bei geschlossenem Blendensystem ergibt sich eine maximale Temperatur von 113°C . Wie zu erwarten, sinkt die Temperatur mit größer werdenden Abständen der Platte, da die auf die Platte projizierte Wärmestromdichte abnimmt.

Im abschließenden Abschnitt wird auf die Simulationen mit dem Spaltabstand von 2 mm genauer eingegangen. Die simulierten Temperaturverläufe der einzelnen Bauteile sind in Abbildung 9.26 illustriert. Eine verringerte Plattendicke an den Seiten erzeugt in der Simulation ein Maximum in der Temperaturverteilung, da an dieser Stelle kein Kontakt zur Kühlschleife besteht und die Wärme somit nicht abgeführt werden kann. An dieser Stelle

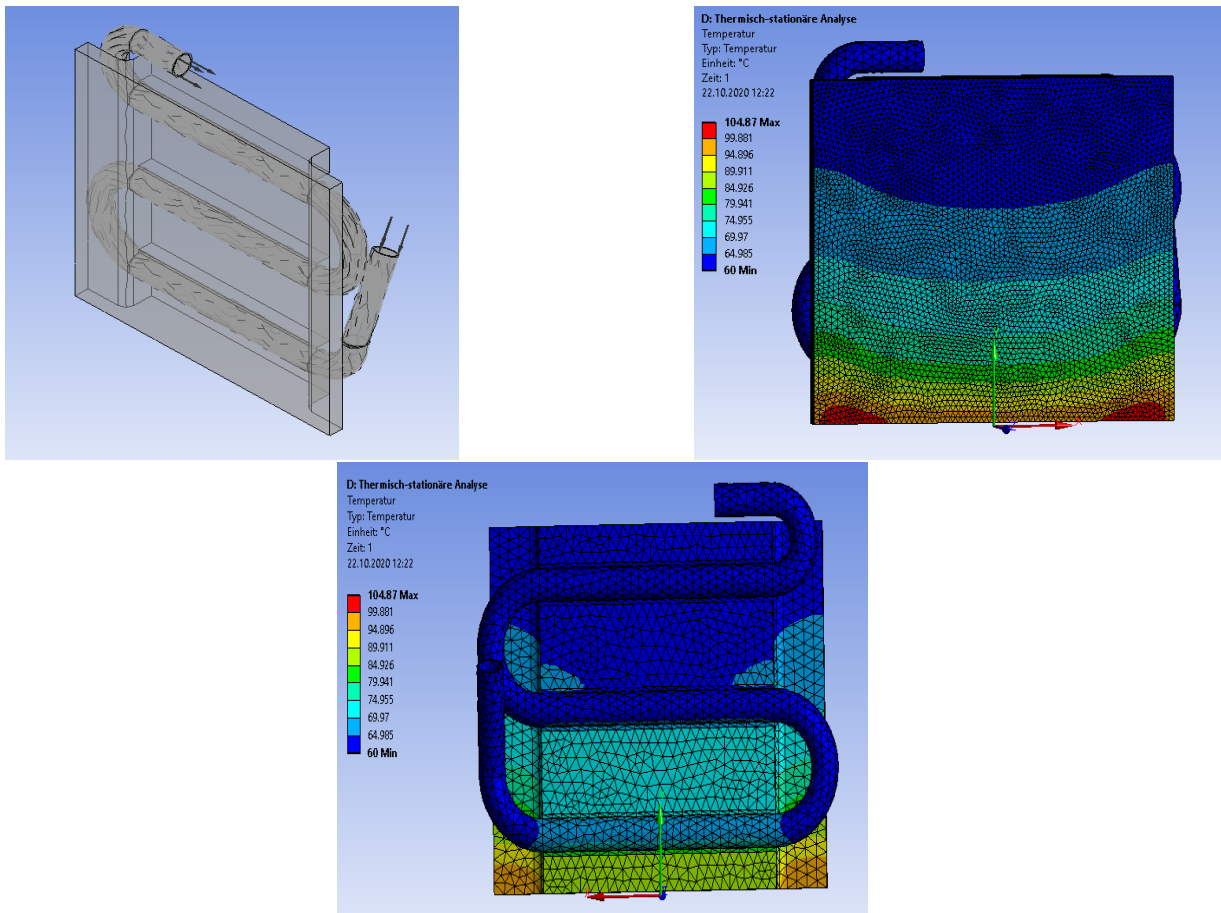


Abbildung 9.26: oben links) Darstellung der Kühlschleife, oben rechts) thermisches Ergebnis der Simulation der vorderen Platte und das untere Bild zeigt die Rückansicht mit Temperaturverlauf der Platte

Tabelle D: Ergebnissen der Simulation in Abhängigkeit der Spaltabstände.

Abstand der Platten [mm]	Maximale Temperatur [°C]	Wärmestromdichte [W/mm ²]
0	113,17	0,9818
2	104,87	0,9315
4	96,67	0,8375
6	89,13	0,7139
8	82,63	0,5812

ist die thermische Last auf das Bauteil am größten.

Literatur

1. Ludwig, R., Reis, O., Winter, R., Weinhold, F. & Farrar, T. Quantum cluster equilibrium theory of liquids: temperature dependence of hydrogen bonding in liquid N-methylacetamide studied by IR spectra. *The Journal of Physical Chemistry B* **102**, 9312–9318 (1998).
2. Jeffrey, G. A. & Saenger, W. *Hydrogen bonding in biological structures* (Springer Science & Business Media, 2012).
3. Böhmer, R., Gainaru, C. & Richert, R. Structure and dynamics of monohydroxy alcohols Milestones towards their microscopic understanding, 100 years after Debye. *Physics Reports* **545**, 125–195 (2014).
4. Pawlus, S. *u. a.* Density Scaling Based Detection of thermodynamic Regions of complex intermolecular interactions characterizing Supramolecular Structures. *Scientific reports* **10**, 1–8 (2020).
5. Palombo, F., Sassi, P., Paolantoni, M., Morresi, A. & Cataliotti, R. S. Comparison of hydrogen bonding in 1-octanol and 2-octanol as probed by spectroscopic techniques. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 18017–18025 (2006).
6. Hédoux, A., Guinet, Y., Paccou, L., Derollez, P. & Danède, F. Vibrational and structural properties of amorphous n-butanol: A complementary Raman spectroscopy and X-ray diffraction study. *The Journal of chemical physics* **138**, 214506 (2013).
7. Tomsic, M., Jamnik, A., Fritz-Popovski, G., Glatter, O. & Vlek, L. Structural properties of pure simple alcohols from ethanol, propanol, butanol, pentanol, to hexanol: comparing Monte Carlo simulations with experimental SAXS data. *The Journal of Physical Chemistry B* **111**, 1738–1751 (2007).
8. Benmore, C. J. & Loh, Y. L. The structure of liquid ethanol: A neutron diffraction and molecular dynamics study. *The Journal of Chemical Physics* **112**, 5877–5883 (2000).
9. Chen, B., Potoff, J. J. & Siepmann, J. I. Monte Carlo calculations for alcohols and their mixtures with alkanes. Transferable potentials for phase equilibria. 5. United-atom description of primary, secondary, and tertiary alcohols. *The Journal of Physical Chemistry B* **105**, 3093–3104 (2001).
10. Czarnecki, M. A. & Orzechowski, K. Effect of temperature and concentration on self-association of octan-3-ol studied by vibrational spectroscopy and dielectric measurements. *The Journal of Physical Chemistry A* **107**, 1119–1126 (2003).
11. Czarnecki, M. A. Study on self-association of octanols by two-dimensional FT-NIR correlation spectroscopy. *Vibrational spectroscopy* **36**, 237–239 (2004).
12. Vahvaselkä, K. S., Serimaa, R. & Torkkeli, M. Determination of liquid structures of the primary alcohols methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol and 1-octanol by X-ray scattering. *Journal of applied crystallography* **28**, 189–195 (1995).

13. Tomi, M. *u. a.* Nonionic surfactant Brij 35 in water and in various simple alcohols: structural investigations by small-angle X-ray scattering and dynamic light scattering. *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 7021–7032 (2004).
14. Cerar, J., Lajovic, A., Jamnik, A. & Tomi, M. Performance of various models in structural characterization of n-butanol: Molecular dynamics and X-ray scattering studies. *Journal of Molecular Liquids* **229**, 346–357 (2017).
15. Mariani, A., Ballirano, P., Angiolari, F., Caminiti, R. & Gontrani, L. Does high pressure induce structural reorganization in linear alcohols? A computational answer. *ChemPhysChem* **17**, 3023–3029 (2016).
16. Singh, L. P., Alba-Simionesco, C. & Richert, R. Dynamics of glass-forming liquids. XVII. Dielectric relaxation and intermolecular association in a series of isomeric octyl alcohols. *The Journal of Chemical Physics* **139**, 144503 (2013).
17. Smyth, C. & Stoops, W. The dielectric polarization of liquids. VI. Ethyl iodide, ethanol, normal-butanol and normal-octanol. *Journal of the American Chemical Society* **51**, 3312–3329 (1929).
18. Johari, G. P. & Dannhauser, W. Dielectric study of intermolecular association in sterically hindered octanol isomers. *The Journal of Physical Chemistry* **72**, 3273–3276 (1968).
19. Shinomiya, T. Dielectric behavior and intermolecular association for octanol isomers. Existence and transformation of a nonpolar cyclic polymer. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **62**, 3643–3647 (1989).
20. Offeman, R. D., Stephenson, S. K., Robertson, G. H. & Orts, W. J. Solvent extraction of ethanol from aqueous solutions. II. Linear, branched, and ring-containing alcohol solvents. *Industrial & engineering chemistry research* **44**, 6797–6803 (2005).
21. Dannhauser, W., Bahe, L., Lin, R. & Flueckinger, A. Dielectric Constant of Hydrogen-Bonded Liquids. IV. Equilibrium and Relaxation Studies of Homologous Neo-Alcohols. *The Journal of Chemical Physics* **43**, 257–266 (1965).
22. MacCallum, J. L. & Tieleman, D. P. Structures of neat and hydrated 1-octanol from computer simulations. *Journal of the American Chemical Society* **124**, 15085–15093 (2002).
23. Gómez-Álvarez, P., Roman, L. & González-Salgado, D. Association effects in pure methanol via Monte Carlo simulations. I. Structure. *The Journal of chemical physics* **138**, 044509 (2013).
24. Sillrén, P., Bielecki, J., Mattsson, J., Börjesson, L. & Matic, A. A statistical model of hydrogen bond networks in liquid alcohols. *The Journal of chemical physics* **136**, 094514 (2012).
25. Brot, C. Hydrogen bonded clusters of alcohol molecules in inert solvents: a chain statistics approach. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* **11**, 249–255 (1989).
26. Bauer, S. *u. a.* Broadband dynamics in neat 4-methyl-3-heptanol and in mixtures with 2-ethyl-1-hexanol. *The Journal of chemical physics* **139**, 134503 (2013).
27. Dannhauser, W. Dielectric relaxation in isomeric octyl alcohols. *The Journal of Chemical Physics* **48**, 1918–1923 (1968).

28. Weitkamp, T., Neufeind, J., Fischer, H. & Zeidler, M. Hydrogen bonding in liquid methanol at ambient conditions and at high pressure. *Molecular Physics* **98**, 125–134 (2000).
29. Pierce, W. & MacMillan, D. X-ray studies on liquids: The inner peak for alcohols and acids. *Journal of the American Chemical Society* **60**, 779–783 (1938).
30. Boldon, L., Laliberte, F. & Liu, L. Review of the fundamental theories behind small angle X-ray scattering, molecular dynamics simulations, and relevant integrated application. *Nano reviews* **6**, 25661 (2015).
31. Pozar, M., Bolle, J., Sternemann, C. & Perera, A. On the X-ray Scattering Pre-peak of Linear Mono-ols and the Related Microstructure from Computer Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B* **124**, 8358–8371 (2020).
32. Morineau, D. & Alba-Simionesco, C. Does molecular self-association survive in nanochannels? *The Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, 1155–1159 (2010).
33. Dixit, S., Crain, J., Poon, W., Finney, J. L. & Soper, A. K. Molecular segregation observed in a concentrated alcohol–water solution. *Nature* **416**, 829–832 (2002).
34. Stradner, A. *u. a.* Equilibrium cluster formation in concentrated protein solutions and colloids. *Nature* **432**, 492–495 (2004).
35. Jurkiewicz, K. *u. a.* Relationship between Nanoscale Supramolecular Structure, Effectiveness of Hydrogen Bonds, and Appearance of Debye Process. *The Journal of Physical Chemistry C* **124**, 2672–2679 (2020).
36. Sillrén, P., Swenson, J., Mattsson, J., Bowron, D. & Matic, A. The temperature dependent structure of liquid 1-propanol as studied by neutron diffraction and EPSR simulations. *The Journal of chemical physics* **138**, 214501 (2013).
37. Sato, T., Chiba, A. & Nozaki, R. Composition-dependent dynamical structures of 1-propanol–water mixtures determined by dynamical dielectric properties. *The Journal of Chemical Physics* **113**, 9748–9758 (2000).
38. Huelsekopf, M. & Ludwig, R. Temperature dependence of hydrogen bonding in alcohols. *Journal of Molecular Liquids* **85**, 105–125 (2000).
39. Wikarek, M., Pawlus, S., Tripathy, S. N., Szulc, A. & Paluch, M. How different molecular architectures influence the dynamics of H-bonded structures in glass-forming monohydroxy alcohols. *The Journal of Physical Chemistry B* **120**, 5744–5752 (2016).
40. Schildmann, S., Reiser, A., Gainaru, R., Gainaru, C. & Böhmer, R. Nuclear magnetic resonance and dielectric noise study of spectral densities and correlation functions in the glass forming monoalcohol 2-ethyl-1-hexanol. *The Journal of chemical physics* **135**, 174511 (2011).
41. Hu, K., Zhou, Y., Shen, J., Ji, Z. & Cheng, G. Microheterogeneous structure of 1-octanol in neat and water-saturated state. *The Journal of Physical Chemistry B* **111**, 10160–10165 (2007).
42. Bauer, S. *u. a.* Mixed Debye-type liquids studied by dielectric, shear mechanical, nuclear magnetic resonance, and near-infrared spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* **407**, 384–391 (2015).
43. Bierwirth, S. *u. a.* Supramolecular x-ray signature of susceptibility amplification in hydrogen-bonded liquids. *Physical Review E* **90**, 052807 (2014).

44. Johari, G., Kalinovskaya, O. & Vij, J. Effects of induced steric hindrance on the dielectric behavior and H bonding in the supercooled liquid and vitreous alcohol. *The Journal of Chemical Physics* **114**, 4634–4642 (2001).
45. Gainaru, C. *u. a.* Oscillatory shear and high-pressure dielectric study of 5-methyl-3-heptanol. *Colloid and Polymer Science* **292**, 1913–1921 (2014).
46. Hecksher, T. & Jakobsen, B. *Communication: Supramolecular structures in monohydroxy alcohols: Insights from shear-mechanical studies of a systematic series of octanol structural isomers* 2014.
47. Bierwirth, S. P., Honorio, G., Gainaru, C. & Böhmer, R. Linear and nonlinear shear studies reveal supramolecular responses in supercooled monohydroxy alcohols with faint dielectric signatures. *The Journal of chemical physics* **150**, 104501 (2019).
48. Singh, L. P., Raihane, A., Alba-Simionesco, C. & Richert, R. Dopant effects on 2-ethyl-1-hexanol: A dual-channel impedance spectroscopy and neutron scattering study. *The Journal of chemical physics* **142**, 014501 (2015).
49. Ghoufi, A., Hureau, I., Lefort, R. & Morineau, D. Hydrogen-bond-induced supermolecular assemblies in a nanoconfined tertiary alcohol. *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 17761–17767 (2011).
50. Hennous, L. *u. a.* Crossover in structure and dynamics of a primary alcohol induced by hydrogen-bonds dilution. *The Journal of chemical physics* **141**, 204503 (2014).
51. Zhong, Y., Warren, G. L. & Patel, S. Thermodynamic and structural properties of methanol–water solutions using nonadditive interaction models. *Journal of computational chemistry* **29**, 1142–1152 (2008).
52. Lehtola, J., Hakala, M. & Hamalainen, K. Structure of liquid linear alcohols. *The Journal of Physical Chemistry B* **114**, 6426–6436 (2010).
53. Stewart, G. & Morrow, R. M. X-ray diffraction in liquids: primary normal alcohols. *Physical Review* **30**, 232 (1927).
54. Ghoufi, A. Molecular Origin of the Prepeak in the Structure Factor of Alcohols. *The Journal of Physical Chemistry B* (2020).
55. Debye, P. J. W. *Polar molecules* (Dover publications, 1929).
56. Floriano, M. & Angell, C. On the relaxation between Debye and nonexponential relaxation in supercooled monohydric alcohols and water: A solution study. *The Journal of chemical physics* **91**, 2537–2543 (1989).
57. Hansen, J. S., Kisliuk, A., Sokolov, A. P. & Gainaru, C. Identification of structural relaxation in the dielectric response of water. *Physical review letters* **116**, 237601 (2016).
58. Fragiadakis, D., Roland, C. & Casalini, R. Insights on the origin of the Debye process in monoalcohols from dielectric spectroscopy under extreme pressure conditions. *The Journal of chemical physics* **132**, 144505 (2010).
59. Reiser, A., Kasper, G., Gainaru, C. & Böhmer, R. *Communications: High-pressure dielectric scaling study of a monohydroxy alcohol* 2010.
60. Danilov, I. *u. a.* Structural and dielectric relaxations in vitreous and liquid state of monohydroxy alcohol at high pressure. *The Journal of Physical Chemistry B* **121**, 8203–8210 (2017).

61. Petong, P., Pottel, R. & Kaatze, U. Dielectric relaxation of H-bonded liquids. Mixtures of ethanol and n-hexanol at different compositions and temperatures. *The Journal of Physical Chemistry A* **103**, 6114–6121 (1999).
62. Gainaru, C. *u. a.* Nuclear-magnetic-resonance measurements reveal the origin of the Debye process in monohydroxy alcohols. *Physical review letters* **105**, 258303 (2010).
63. Kirkwood, J. G. The dielectric polarization of polar liquids. *The Journal of Chemical Physics* **7**, 911–919 (1939).
64. Fries, P. H. & Patey, G. The solution of the hypernetted-chain approximation for fluids of nonspherical particles. A general method with application to dipolar hard spheres. *The Journal of chemical physics* **82**, 429–440 (1985).
65. Dannhauser, W. Dielectric study of intermolecular association in isomeric octyl alcohols. *The Journal of Chemical Physics* **48**, 1911–1917 (1968).
66. Alder, B. J. & Wainwright, T. E. Phase transition for a hard sphere system. *The Journal of chemical physics* **27**, 1208–1209 (1957).
67. Stillinger, F. H. & Rahman, A. Improved simulation of liquid water by molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics* **60**, 1545–1557 (1974).
68. McCammon, J. A., Gelin, B. R. & Karplus, M. Dynamics of folded proteins. *Nature* **267**, 585–590 (1977).
69. Weiner, S. J. *u. a.* A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins. *Journal of the American Chemical Society* **106**, 765–784 (1984).
70. Van Gunsteren, W. & Berendsen, H. J. Algorithms for macromolecular dynamics and constraint dynamics. *Molecular Physics* **34**, 1311–1327 (1977).
71. Boothroyd, A. *Principles of Neutron Scattering from Condensed Matter* (Oxford University Press, USA, 2020).
72. Als-Nielsen, J. & McMorrow, D. *Elements of modern X-ray physics* (John Wiley & Sons, 2011).
73. Hansen, J.-P. & McDonald, I. R. *Theory of simple liquids: with applications to soft matter* (Academic Press, 2013).
74. Kremer, F. & Schönhals, A. *Broadband dielectric spectroscopy* (Springer Science & Business Media, 2002).
75. Debye, P. reprinted 1954 in collected papers of Peter JW Debye Interscience, New York. *Ver. Deut. Phys. Gesell* **15**, 777 (1913).
76. Havriliak, S. & Negami, S. *A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems* in *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* **14** (1966), 99–117.
77. Dannhauser, W. & Cole, R. H. Dielectric properties of liquid butyl alcohols. *The Journal of Chemical Physics* **23**, 1762–1766 (1955).
78. Sengwa, R., Khatri, V. & Sankhla, S. Static dielectric constants and Kirkwood correlation factor of the binary mixtures of N-methylformamide with formamide, N, N-dimethylformamide and N, N-dimethylacetamide. *Journal of solution chemistry* **38**, 763–769 (2009).

79. Krywka, C. *u. a.* The small-angle and wide-angle X-ray scattering set-up at beamline BL9 of DELTA. *Journal of synchrotron radiation* **14**, 244–251 (2007).
80. Krywka, C. *u. a.* *Experimental endstation of beamline BL9 at DELTA in AIP conference proceedings* **879** (2007), 875–878.
81. Carvalho, A. *u. a.* X-ray powder diffraction at the XRD1 beamline at LNLS. *Journal of synchrotron radiation* **23**, 1501–1506 (2016).
82. Krywka, C. *u. a.* Effect of Osmolytes on Pressure-Induced Unfolding of Proteins: A High-Pressure SAXS Study. *ChemPhysChem* **9**, 2809–2815 (2008).
83. Poulter, T. C. Apparatus for optical studies at high pressure. *Physical Review* **40**, 860 (1932).
84. Böhmer, R., Maglione, M., Lunkenheimer, P. & Loidl, A. Radio-frequency dielectric measurements at temperatures from 10 to 450 K. *Journal of applied physics* **65**, 901–904 (1989).
85. Hammersley, A., Svensson, S., Hanfland, M., Fitch, A. & Hausermann, D. Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan. *International Journal of High Pressure Research* **14**, 235–248 (1996).
86. Henke, B. L., Gullikson, E. M. & Davis, J. C. X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission and reflection E= 50-30,000 eV, Z= 1-92. *Atomic data and nuclear data tables* **54** (1993).
87. Wang, H. & Zhou, J. Numerical conversion between the Pearson VII and pseudo-Voigt functions. *Journal of applied crystallography* **38**, 830–832 (2005).
88. Prevéy, P. S. The use of Pearson VII distribution functions in X-ray diffraction residual stress measurement. *Advances in X-Ray analysis* **29**, 103–111 (1986).
89. Pronk, S. *u. a.* GROMACS 4.5: a high-throughput and highly parallel open source molecular simulation toolkit. *Bioinformatics* **29**, 845–854 (2013).
90. Hoover, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical review A* **31**, 1695 (1985).
91. Nosé, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular physics* **52**, 255–268 (1984).
92. Parrinello, M. & Rahman, A. Crystal structure and pair potentials: A molecular-dynamics study. *Physical review letters* **45**, 1196 (1980).
93. Parrinello, M. & Rahman, A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied physics* **52**, 7182–7190 (1981).
94. Jorgensen, W. L., Madura, J. D. & Swenson, C. J. Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society* **106**, 6638–6646 (1984).
95. Jorgensen, W. L., Maxwell, D. S. & Tirado-Rives, J. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *Journal of the American Chemical Society* **118**, 11225–11236 (1996).
96. Vanommeslaeghe, K. *u. a.* CHARMM general force field: A force field for drug-like molecules compatible with the CHARMM all-atom additive biological force fields. *Journal of computational chemistry* **31**, 671–690 (2010).

97. Vanommeslaeghe, K. & MacKerell Jr, A. D. Automation of the CHARMM General Force Field (CGenFF) I: bond perception and atom typing. *Journal of chemical information and modeling* **52**, 3144–3154 (2012).
98. Schmid, N. *u. a.* Definition and testing of the GROMOS force-field versions 54A7 and 54B7. *European biophysics journal* **40**, 843–856 (2011).
99. Malde, A. K. *u. a.* An automated force field topology builder (ATB) and repository: version 1.0. *Journal of chemical theory and computation* **7**, 4026–4037 (2011).
100. Pagliai, M., Cardini, G., Righini, R. & Schettino, V. Hydrogen bond dynamics in liquid methanol. *The Journal of chemical physics* **119**, 6655–6662 (2003).
101. Chen, B. & Siepmann, J. I. Microscopic structure and solvation in dry and wet octanol. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 3555–3563 (2006).
102. Haughney, M., Ferrario, M. & McDonald, I. R. Molecular-dynamics simulation of liquid methanol. *Journal of Physical Chemistry* **91**, 4934–4940 (1987).
103. Wernet, P. *u. a.* The structure of the first coordination shell in liquid water. *Science* **304**, 995–999 (2004).
104. Ferrario, M., Haughney, M., McDonald, I. R. & Klein, M. L. Molecular-dynamics simulation of aqueous mixtures: Methanol, acetone, and ammonia. *The Journal of chemical physics* **93**, 5156–5166 (1990).
105. Marti, J., Padro, J. & Guardia, E. Molecular dynamics simulation of liquid water along the coexistence curve: Hydrogen bonds and vibrational spectra. *The Journal of chemical physics* **105**, 639–649 (1996).
106. Vrhovsek, A., Gereben, O., Jamnik, A. & Pusztai, L. Hydrogen bonding and molecular aggregates in liquid methanol, ethanol, and 1-propanol. *The Journal of Physical Chemistry B* **115**, 13473–13488 (2011).
107. Stubbs, J. M., Chen, B., Potoff, J. J. & Siepmann, J. I. Monte Carlo calculations for the phase equilibria of alkanes, alcohols, water, and their mixtures. *Fluid phase equilibria* **183**, 301–309 (2001).
108. Lesikar, A. V. On the glass transition in mixtures between the normal alcohols and various Lewis bases. *The Journal of Chemical Physics* **66**, 4263–4276 (1977).
109. Lesikar, A. V. On the self-association of the normal alcohols and the glass transition in alcohol-alcohol solutions. *Journal of Solution Chemistry* **6**, 81–93 (1977).
110. Koleske, J. & Faucher, J. Glass transitions of organic compounds. III. Cellulose substrate technique and aliphatic alcohols. *Polymer Engineering & Science* **19**, 716–721 (1979).
111. Zorani, L., Sokoli, F. & Perera, A. Microstructure of neat alcohols: a molecular dynamics study. *The Journal of chemical physics* **127**, 07B604 (2007).
112. Kruh, R. Diffraction Studies of the Structure of Liquids. *Chemical Reviews* **62**, 319–346 (1962).
113. Bondi, A. v. van der Waals volumes and radii. *The Journal of physical chemistry* **68**, 441–451 (1964).
114. Stephenson, S., Offeman, R., Robertson, G. & Orts, W. Ethanol and water capacities of alcohols: a molecular dynamics study. *Chemical engineering science* **61**, 5834–5840 (2006).

115. McGrath, M. J., Kuo, I.-F. W. & Siepmann, J. I. Liquid structures of water, methanol, and hydrogen fluoride at ambient conditions from first principles molecular dynamics simulations with a dispersion corrected density functional. *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 19943–19950 (2011).
116. Kosztolányi, T., Bakó, I. & Pálinkás, G. Hydrogen bonding in liquid methanol, methylamine, and methanethiol studied by molecular-dynamics simulations. *The Journal of chemical physics* **118**, 4546–4555 (2003).
117. Guevara-Carrion, G., Vrabec, J. & Hasse, H. Prediction of self-diffusion coefficient and shear viscosity of water and its binary mixtures with methanol and ethanol by molecular simulation. *The Journal of chemical physics* **134**, 074508 (2011).
118. Da Silva, J. A. B., Moreira, F. G. B., dos Santos, V. M. L. & Longo, R. L. On the hydrogen bond networks in the water–methanol mixtures: topology, percolation and small-world. *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 6452–6461 (2011).
119. Pothoczki, S. *u. a.* Properties of the hydrogen bonded network in ethanol-water liquid mixtures as a function of temperature: diffraction experiments and computer simulations. *arXiv preprint arXiv:2101.12142* (2021).
120. Stickel, F. *Ph.D. Dissertation* (Johannes-Gutenberg University, Mainz, Germany, 1995).
121. Li, X., Chen, Z., Gao, Y., Tu, W. & Wang, L.-M. Probing the Debye dielectric relaxation in supercooled methanol. *Frontiers in Materials* **2**, 41 (2015).
122. Perera, A. Charge ordering and scattering pre-peaks in ionic liquids and alcohols. *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, 1062–1073 (2017).
123. Lide, D. R. *CRC handbook of chemistry and physics* (CRC press, 2004).
124. Dalbert, R. Étude des octanols 1 et 2 aux états liquide et solide. *Journal de Chimie Physique* **50**, 329–343 (1953).
125. Mancinelli, R., Botti, A., Bruni, F., Ricci, M. & Soper, A. Perturbation of water structure due to monovalent ions in solution. *Physical Chemistry Chemical Physics* **9**, 2959–2967 (2007).
126. Waluyo, I. *u. a.* A different view of structure-making and structure-breaking in alkali halide aqueous solutions through x-ray absorption spectroscopy. *The Journal of chemical physics* **140**, 244506 (2014).
127. D’Aprano, A., Donato, D. I. & Caponetti, E. The static dielectric constant of solutions of water in n-alcohols at 15, 25, 35, and 45 C. *Journal of Solution Chemistry* **8**, 135–146 (1979).
128. Lippold, B. & Adel, M. Molekülassoziation in n-Octanol und n-Octanol-Wassergemischen. *Archiv der Pharmazie* **305**, 417–426 (1972).
129. Lawrence, A., McDonald, M. & Stevens, J. Molecular association in liquid alcohol-water systems. *Transactions of the Faraday Society* **65**, 3231–3244 (1969).
130. Gestblom, B. & Sjöblom, J. Dielectric relaxation studies of aqueous long-chain alcohol solutions. *Acta chemica Scandinavica. Series A. Physical and inorganic chemistry* **38**, 47–56 (1984).
131. Cardona, J., Sweatman, M. B. & Lue, L. Molecular dynamics investigation of the influence of the hydrogen bond networks in ethanol/water mixtures on dielectric spectra. *The Journal of Physical Chemistry B* **122**, 1505–1515 (2018).

132. Franks, N., Abraham, M. & Lieb, W. Molecular organization of liquid n-octanol: An X-ray diffraction analysis. *Journal of pharmaceutical sciences* **82**, 466–470 (1993).
133. Von Erichsen, L. Die kritischen Lösungstemperaturen in der homologen Reihe der primären normalen Alkohole. *Brennst.-Chem* **33**, 166–172 (1952).
134. Sangster, J. M. *Octanol-water partition coefficients: fundamentals and physical chemistry* (John Wiley & Sons, 1997).
135. Murthy, S. & Tyagi, M. Experimental study of the high frequency relaxation process in monohydroxy alcohols. *The Journal of chemical physics* **117**, 3837–3847 (2002).
136. Gainaru, C. *u. a.* Shear-modulus investigations of monohydroxy alcohols: Evidence for a short-chain-polymer rheological response. *Physical review letters* **112**, 098301 (2014).
137. Arrese-Igor, S., Alegria, A. & Colmenero, J. Dielectric relaxation of 2-ethyl-1-hexanol around the glass transition by thermally stimulated depolarization currents. *The Journal of chemical physics* **142**, 214504 (2015).
138. Singh, L. P. & Richert, R. Watching hydrogen-bonded structures in an alcohol convert from rings to chains. *Physical review letters* **109**, 167802 (2012).
139. Bierwirth, S. P. *u. a.* Scaling of suprastructure and dynamics in pure and mixed Debye liquids, 121–171 (2018).
140. Wang, L.-M., Tian, Y., Liu, R. & Richert, R. Calorimetric versus kinetic glass transitions in viscous monohydroxy alcohols. *The Journal of chemical physics* **128**, 084503 (2008).
141. Wang, L.-M. & Richert, R. Ideal mixing behavior of the Debye process in supercooled monohydroxy alcohols. *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 8767–8773 (2005).
142. Petracic, J. & Delhommelle, J. Influence of temperature, pressure and internal degrees of freedom on hydrogen bonding and diffusion in liquid ethanol. *Chemical physics* **286**, 303–314 (2003).
143. Trabelsi, S., Hammami, F., Nasr, S. & Bellissent-Funel, M.-C. Neutron and X-ray scattering experiments on fully deuterated liquid N-methylacetamide CD₃COND-CD₃ at various temperatures and under pressure. *Journal of Molecular Structure* **891**, 388–395 (2008).
144. Morineau, D., Alba-Simionesco, C., Bellissent-Funel, M.-C. & Lauthié, M.-F. Experimental indication of structural heterogeneities in fragile hydrogen-bonded liquids. *EPL (Europhysics Letters)* **43**, 195 (1998).
145. Root, L. J. & Berne, B. Effect of pressure on hydrogen bonding in glycerol: A molecular dynamics investigation. *The Journal of chemical physics* **107**, 4350–4357 (1997).
146. Mammone, J., Sharma, S. & Nicol, M. Raman spectra of methanol and ethanol at pressures up to 100 kbar. *The Journal of Physical Chemistry* **84**, 3130–3134 (1980).
147. Czeslik, C. & Jonas, J. Pressure and temperature dependence of hydrogen-bond strength in methanol clusters. *Chemical physics letters* **302**, 633–638 (1999).
148. Naoki, M. & Katahira, S. Contribution of hydrogen bonds to apparent molecular mobility in supercooled D-sorbitol and some polyols. *The Journal of Physical Chemistry* **95**, 431–437 (1991).

149. Jorgensen, W. L. & Ibrahim, M. Quantum and statistical mechanical studies of liquids. 20. Pressure dependence of hydrogen bonding in liquid methanol. *Journal of the American Chemical Society* **104**, 373–378 (1982).
150. Arencibia, A., Taravillo, M., Perez, F., Nunez, J. & Baonza, V. Effect of pressure on hydrogen bonding in liquid methanol. *Physical review letters* **89**, 195504 (2002).
151. Gilchrist, A., Earley, J. & Cole, R. Effect of Pressure on Dielectric Properties and Volume of 1-Propanol and Glycerol. *The Journal of Chemical Physics* **26**, 196–200 (1957).
152. Pawlus, S., Paluch, M. & Dzida, M. Molecular dynamics changes induced by hydrostatic pressure in a supercooled primary alcohol. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, 3249–3253 (2010).
153. Johari, G. P. & Dannhauser, W. Effect of pressure on dielectric relaxation in isomeric octanols. *The Journal of Chemical Physics* **50**, 1862–1876 (1969).
154. Pawlus, S., Wikarek, M., Gainaru, C., Paluch, M. & Böhmer, R. How do high pressures change the Debye process of 4-methyl-3-heptanol? *The Journal of chemical physics* **139**, 064501 (2013).
155. Büning, T. *u. a.* Connecting structurally and dynamically detected signatures of supramolecular Debye liquids. *The Journal of Chemical Physics* **147**, 234501 (2017).
156. PreuSS, M. *u. a.* Experimental studies of Debye-like process and structural relaxation in mixtures of 2-ethyl-1-hexanol and 2-ethyl-1-hexyl bromide. *The Journal of chemical physics* **137**, 144502 (2012).
157. Pawlus, S., Paluch, M. & Dzida, M. Molecular dynamics changes induced by solvent in 2-ethyl-1-hexanol. *Physical Review E* **84**, 031503 (2011).
158. Huth, H., Wang, L.-M., Schick, C. & Richert, R. Comparing calorimetric and dielectric polarization modes in viscous 2-ethyl-1-hexanol. *The Journal of chemical physics* **126**, 104503 (2007).
159. Bierwirth, S., Münzner, P., Knapp, T., Gainaru, C. & Böhmer, R. Communication: Nonadditive dielectric susceptibility spectra of associating liquids. *The Journal of chemical physics* **146**, 101101 (2017).
160. El Goresy, M. T. *Dielektrische Untersuchungen an organischen Glasbildnern* Diss. (2007).
161. Arrese-Igor, S., Alegria, A. & Colmenero, J. Multimodal character of shear viscosity response in hydrogen bonded liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, 27758–27765 (2018).
162. Bertagnolli, H. & Schulz, G. A X-Ray Study of Specific Bromine Interaction in Liquid Ethylbromine and its Interpretation by Geometrical and Potential Models. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **90**, 816–823 (1986).
163. Bertagnolli, H., Engelhardt, T. & Lengeler, B. Local order in liquid bromobenzene-EXAFS measurement and its combination with X-ray and neutron diffraction results. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **91**, 1287–1292 (1987).

164. Bertagnolli, H., Engelhardt, T. & Chieux, P. Structure Determining Interaction in Liquids An Investigation of Bromobenzene by X-Ray and Neutron Diffraction Experiments. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **92**, 84–91 (1988).
165. Schultz, E., Bertagnolli, H. & Frahm, R. Determination of the differential structure factor of liquid bromobenzene by anomalous x-ray scattering. *The Journal of chemical physics* **92**, 667–672 (1990).
166. Price, S., Stone, A., Lucas, J., Rowland, R. & Thornley, A. The Nature of Cl-Cl Intermolecular Interactions. *Journal of the American Chemical Society* **116**, 4910–4918 (1994).
167. Chandramouli, J., Choudary, N., Krishnaiah, A. & Naidu, P. Thermodynamic properties of binary liquid mixtures involving weak interactions Part 1. Excess volumes of binary mixtures of 1-chlorobutane with normal alkanols at 303.15 K. *Fluid Phase Equilibria* **8**, 87–92 (1982).
168. Rambabu, K., Venkateswarlu, P. & Raman, G. Excess Volumes of an Alcohol with 1-Bromobutane at 303.15 K. *Physics and Chemistry of Liquids* **20**, 65–70 (1989).
169. Giner, B., Gascón, I., Artigas, H., Royo, F. M. & Lafuente, C. Surface behavior of the 1-bromobutane with isomeric butanol mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 23096–23102 (2005).
170. DeBolt, S. E. & Kollman, P. A. Investigation of structure, dynamics, and solvation in 1-octanol and its water-saturated solution: molecular dynamics and free-energy perturbation studies. *Journal of the American Chemical Society* **117**, 5316–5340 (1995).
171. Lederle, C., Hiller, W., Gainaru, C. & Böhmer, R. Diluting the hydrogen bonds in viscous solutions of n-butanol with n-bromobutane: II. A comparison of rotational and translational motions. *The Journal of chemical physics* **134**, 064512 (2011).
172. El Goresy, T. & Böhmer, R. Diluting the hydrogen bonds in viscous solutions of n-butanol with n-bromobutane: A dielectric study. *The Journal of chemical physics* **128**, 154520 (2008).
173. Essafri, I. & Ghoufi, A. Effect of the alkyl chain length on the non-ideality and the microstructure of alcohol binary mixtures. *Chemical Physics Letters* **775**, 138654 (2021).
174. Stephan, P. u. a. VDI-Wärmeatlas, 11. Auflage, Düsseldorf: VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC) (2013).
175. Hölling, M. *Asymptotische Analyse von turbulenten Strömungen bei hohen Rayleigh-Zahlen* (Cuvillier Verlag, 2006).
176. Merker, G. P. & Eiglmeier, C. *Fluid-und Wärmetransport Wärmeübertragung* (Springer-Verlag, 2013).
177. INP, B. Final Design Report: 7 Tesla Superconducting Multipole Wiggler for DELTA SR source (2017).
178. VAT. Technische Unterlagen des Beam Stoppers 79040-E14/24/34/44 (2020).
179. Und MeSStechnik GMBH, F. F. Technische Unterlagen des Beamshutters (2009).
180. Bruker. Technische Unterlagen des Blendensystems (2010).

Eigene Veröffentlichungen

- Bolle, J., Bierwirth, P., Požar, M., Perera, A., Paulus, M., Albers, C., Dogan, S., Elbers, M., Sakrowski, R., Surmeier, G., Böhmer, R., Tolan, M., & Sternemann, C. (2021) Isomeric effects in structure formation and dielectric dynamics of n-octanols (Eingereicht)
- Moron, M., Al-Masoodi, A., Lovato, C., Reiser, M., Randolph, L., Surmeier, G., Bolle, J., Westermeier, F., Sprung, M., Winter, R., Paulus, M., & Gutt, C. (2021). Gelation dynamics upon pressure-induced liquid-liquid phase separation in a water-lysozyme solution. (Eingereicht)
- Požar, M., Bolle, J., Sternemann, C., & Perera, A. (2020). On the X-ray Scattering Pre-peak of Linear Mono-ols and the Related Microstructure from Computer Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 124(38), 8358-8371.
- Elbers, M., Sternemann, C., Julius, K., Paulus, M., Surmeier, G., König, N., Nase, J., Bolle, J., Wagner, R., Irifune, T. & Tolan, M. (2020). Pressure stability of the first hydration shell of yttrium in aqueous YCl₃ solution. *High Pressure Research*, 40(1), 194-204.
- Bierwirth, S. P., Bolle, J., Bauer, S., Sternemann, C., Gainaru, C., Tolan, M., & Böhmer, R. (2018). Scaling of suprastructure and dynamics in pure and mixed Debye liquids. *The scaling of relaxation processes*, 121-171.
- Büning, T., Lueg, J., Bolle, J., Sternemann, C., Gainaru, C., Tolan, M., & Böhmer, R. (2017). Connecting structurally and dynamically detected signatures of supra-molecular Debye liquids. *The Journal of chemical physics*, 147(23), 234501.

Danksagung

Ich bedanke mich herzlich bei allen, ohne deren Mithilfe meine Dissertation nicht möglich gewesen wäre. Zunächst natürlich bei Prof. Dr. Metin Tolan, der mich schon für meine Bachelorarbeit in die Arbeitsgruppe aufgenommen und mich seither in meinem Werdegang am Lehrstuhl unterstützt hat. Vielen Dank für die Ratschläge und Hilfe im Laufe der Jahre.

Vielen Dank auch an Prof. Dr. Roland Böhmer, der sich bereit erklärt hat, Zweitgutachter dieser Arbeit zu sein und zudem bedanke ich mich für die tolle Zusammenarbeit, um die Ergebnisse der XRD und dielektrischen Spektroskopie zu interpretieren und in Übereinstimmung zu bringen.

Ich würde mich auch gerne bei Dr. Christian Sternemann für die tolle Betreuung bedanken, die aufschlussreichen Diskussionen, eingebrachten Ideen und die große Unterstützung. Ich bedanke mich ebenfalls bei der DELTA-Maschinengruppe für die Bereitstellung von Synchrotronstrahlung und die technische Unterstützung. Ohne diese wäre die Durchführung meiner Messungen nicht möglich gewesen. Bei den Experimenten wurde ich tatkräftig unterstützt und bedanke mich somit bei dem ganzen Lehrstuhl für die große Hilfe bei meinen Messzeiten. Auch wenn diese oftmals recht spontan abliefen, konnte ich mich immer auf die Unterstützung der Arbeitsgruppe verlassen. Somit vielen Dank an Dr. Michael Paulus für die Unterstützung bei den Experimenten und herzlichsten Dank an Dr. Susanne Dogan, Dr. Göran Surmeier, Christian Albers, Nikola Thiering, Robin Sakrowski, Dr. Mirko Elbers, Mike und Marc Maron und alle anderen fleißigen Helfern des Lehrstuhls für die Mithilfe bei der Durchführung der Messungen. Ohne die ganze Unterstützung wäre meine Dissertation nicht möglich gewesen. Ich bedanke mich ebenfalls bei Prof. Dr. Heinz Rehage und Dr. Patrick Degen, die mir den Dichteschwinger zur Verfügung gestellt haben, damit ich mich nicht allein auf Literaturwerte verlassen musste. Da auch externe Experimente zur Ergänzung meiner Messungen durchgeführt wurden, würde ich mich noch gerne bei Dr. Peter Bierwirth und Philipp Münzner bedanken, die die dielektrischen Messungen durchgeführt haben und mir bei der Auswertung mit Rat und Tat zur Seite standen. Zusätzlich vielen Dank an Aurélien Perera und Martina Požar, die im Rahmen dieser Forschung MD Simulationen durchgeführt und mir zur Verfügung gestellt haben. Zuletzt bedanke ich mich bei meiner Familie und besonders bei meinen Eltern und meinem Verlobten Christian Klön für ihre Unterstützung, ohne sie hätte es noch mehr Haare

raufen gegeben.

10 Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich, Jennifer Bolle, dass die Dissertation von mir selbstständig angefertigt wurde und alle von mir genutzten Hilfsmittel angegeben wurden. Ich versichere, dass alle in Anspruch genommenen Quellen und Hilfen in der Dissertation vermerkt wurden.

Ort, Datum

Unterschrift