



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Festkörperforschung

**Untersuchung von Benzol und Toluolschichten
auf den 0001 Flächen von Graphit mittels
Neutronenstreuung**

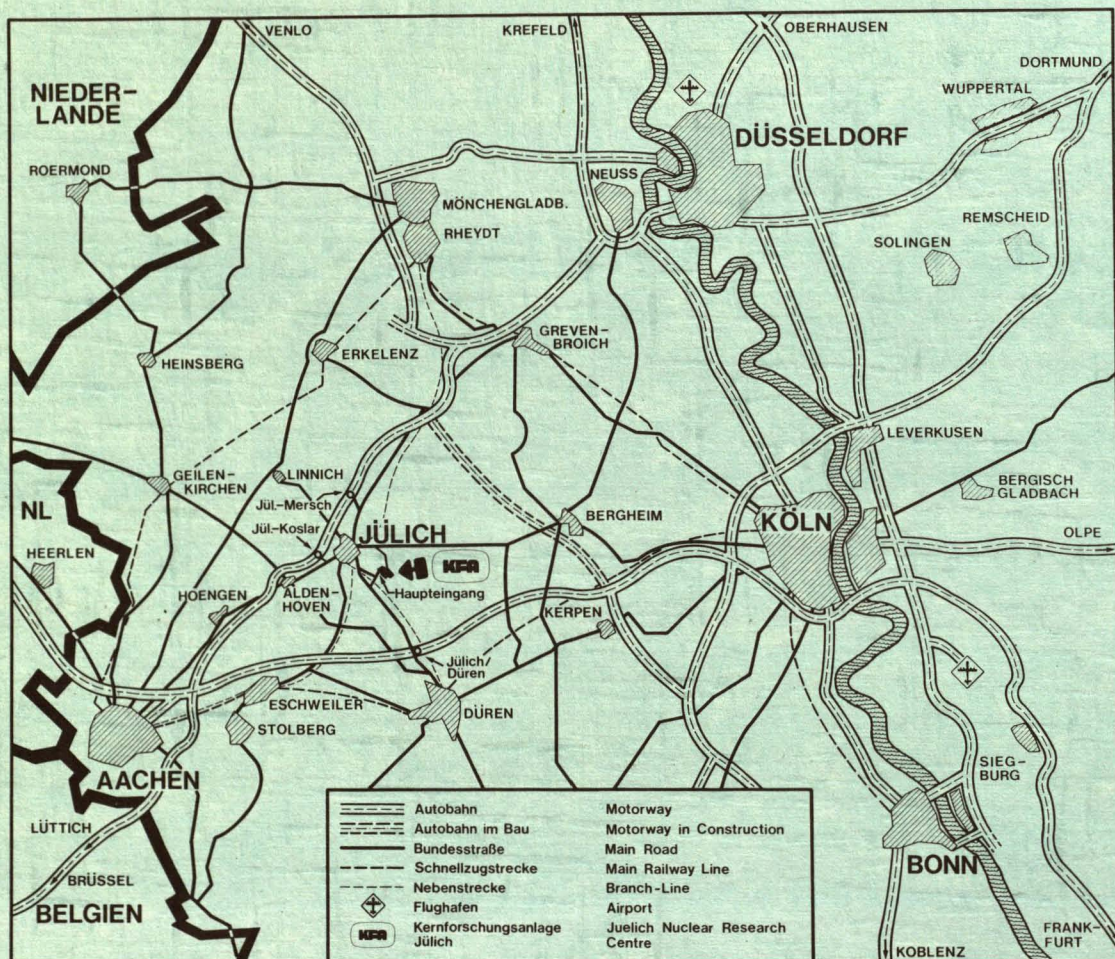
von

M. Monkenbusch

Jül - 1699

Januar 1981

ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1699

Institut für Festkörperforschung Jülich - 1699

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 024 61/610 · Telex: 833 556 kfa d

Untersuchung von Benzol und Toluolschichten auf den 0001 Flächen von Graphit mittels Neutronenstreuung

von

M. Monkenbusch

D 6 (Diss. Uni. Münster)

Summary

The structures of benzene (C_6H_6 , C_6D_6) and toluene ($C_6H_5-CH_3$, $C_6D_5-CD_3$) monolayers on the basal planes of graphite have been investigated by neutron diffraction. The dynamics of the benzene layer has been studied by observing the incoherently, inelastically scattered neutrons using the time-of-flight method.

The main results are:

Above a phase transition temperature $T_c \approx 145$ K benzene on the basal planes of graphite forms a quasi 2D-fluid with high compressibility. Below this temperature it forms a registered $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ structure with the benzene rings lying parallel to the surface. For toluene a fluid phase exists above 140 K, between 70 K and 140 K it forms an incommensurate layer and below 70 K a 3×3 structure has been observed.

The fluid phase of adsorbed benzene shows a broad quasielastic scattering indicating an effective surface diffusion coefficient of $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ at 200 K. The inelastic spectrum of the solid $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ phase has been compared with an appropriate lattice dynamical model. The comparison with the data reveals, that the $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ ($T = 100$ K) can be considered as a fairly anharmonic 2D-solid with a static external potential due to the substrate.

I.	Einleitung	1
II.	Experimentelles	10
1.)	Aufbau und Eigenschaften der Proben	10
(i)	Mikrokristalline Graphitsubstrate	10
(ii)	Aufbau der Proben für Neutronenstreuung	11
(iii)	Vorbehandlung der Proben	15
(iv)	Die Adsorbentien	16
(v)	Makroskopische thermodynamische Messungen an den Adsorbatsystemen	18
2.)	Das Spektrometer SV5c	
(i)	Systemkonfiguration	21
(ii)	Flugzeitversion	23
(iii)	Diffraktometerversion	24
3.)	Der Meßzyklus	24
(i)	Prozedur zur Messung der Neutronen- streuung eines Adsorbatsystems	25
(ii)	Tabelle aller Neutronenmessungen	27
4.)	Meßdatenverarbeitung	30
III.	Neutronenbeugung	34
1.)	Beugung an einem Pulver aus 2D Kristallen	34
(i)	Strukturfaktor eines idealen 2D Kristalls	34
(ii)	Strukturfaktor eines realen 2D Kristalls	35
(iii)	Die Pulvermittelung	36
(iv)	Die charakteristische Linienform der 2D Pulverreflexe und ihr Informationsgehalt	39
2.)	Beugungsspektren von Benzol auf Grafoil	42
(i)	Meßdaten	42
(ii)	Temperatur- und Bedeckungsgradabhängigkeit der Anpassungsparameter für die Beugungs- linie	46
(iii)	Erste Schlußfolgerungen	50

3.) Strukturmodell für Benzol auf Graphit	52
(i) Struktur der epitaktischen $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ Schicht	52
(ii) Theoretische Beugungsspektren für dieses Modell	53
(iii) Theoretische Beugungsspektren für andere diskutierte Modelle	54
4.) Beugungsspektren von Toluol auf Grafoil	56
(i) Meßdaten	56
(ii) Temperaturabhängigkeit der Anpassungsparameter	59
(iii) Erste Schlußfolgerungen	61
(iv) Strukturvorschlag	63
5.) Diskussion	
IV. Inkohärente inelastische Neutronenstreuung	65
1.) Abriß der Theorie des Streuprozesses	65
(i) Born'sche Näherung	65
(ii) Korrelationsfunktionen	69
(iii) Streuung an Phononen	71
2.) Dynamische Eigenschaften der Hochtemperaturphase von adsorbiertem Benzol	72
(i) Meßdaten	72
(ii) Modelle zur Beschreibung der quasi-elastischen Streuung	77
(iii) Anpassung der Modelle an die Meßdaten	83
(iv) Diskussion	91
3.) Dynamische Eigenschaften der Tieftemperaturphase von adsorbiertem Benzol	
(i) Meßdaten	93
(ii) Modell zur Berechnung der Dynamik der $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ Benzolschicht	95
(iii) Ankopplung an die Neutronenstreuung	108
(iv) Beitrag der Mehrphononstreuung	114
(v) Abschätzung des Einflusses der Kopplung an die Dynamik des Graphitgitters	116
(vi) Anharmonische Effekte	124
(vii) "Finite Size"-Effekte	128
(viii) Mehrfachstreuung	128

V. Zusammenfassung	129
VI. Anhang	133
VII. Literaturverzeichnis	151

I. Einleitung

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten von zwei Sorten von Kohlenwasserstoffen, Benzol und Toluol, bei Adsorption mit hohen Bedeckungsgraden (Monolagenbereich) auf den Basisflächen (0001-Ebenen) des Graphits untersucht.

Alle Adsorptionsphänomene können irgendwo zwischen die beiden Extremfällen der Physisorption und der Chemisorption eingeordnet werden. Im Extremfall der Physisorption werden die adsorbierten Moleküle (Atome) nur durch schwache Van der Waals- (Dispersions) -Kräfte an die Oberfläche gebunden, während im Extremfall der Chemisorption eine chemische Bindung einhergehend mit starker Beeinflussung der Elektronensysteme stattfindet. Ein geeignetes Unterscheidungskriterium ist die Adsorptionsenergie, einige 10^{-2} eV* auf der einen bzw. einige eV auf der anderen Seite. Der Übergang ist fließend /1/. Der Dampfdruck über physisorbierten Systemen liegt in der typischen Untersuchungssituation sehr viel höher (bis etwa 10^1 mbar) als der über chemisorbierten Systemen (UHV). Chemisorbierte Systeme benötigen daher UHV-Methoden zu ihrer Untersuchung, lassen dadurch aber auch alle Untersuchungsmethoden, die selbst ein hohes Vakuum benötigen (LEED; XPS; UPS; ELS), uneingeschränkt zu. Physisorbierte Systeme, zu denen auch die in dieser Arbeit behandelten gehören, kommen einerseits mit geringen Anforderungen an das Vakuumsystem aus, lassen andererseits aber viele weit verbreitete Oberflächenuntersuchungsmethoden (s.o.) nur beschränkt (ggf. bei sehr tiefen Temperaturen) zu.

Eine lange Tradition in der Untersuchung vornehmlich physisorbierter Systeme haben makroskopisch thermodynamische Messungen der Adsorption auf Substratmaterialien mit großer Oberfläche (z.B. Aktivkohle). Das Schwergewicht solcher Un-

*) Pro wechselwirkenden Molekülzentren, sehr große Moleküle mit großer Kontaktfläche werden stärker gebunden.

tersuchungen lag lange Zeit auf der Messung von Adsorptionsisothermen und Adsorptionswärmen und deren Interpretation mit Hilfe von Modellen aus der statistischen Mechanik /2,3,4,/. Solche Messungen lassen in der Regel aber keine detaillierten Aussagen über die Struktur oder Dynamik adsorbierter Schichten zu. Eine Übersicht über weitere makroskopische Methoden zur Untersuchung von Adsorptionssystemen wie die Desorptionskinetik, Suszeptibilitätsmessungen, Messung der Austrittsarbeit bzw. deren Änderungen etc. findet sich in /1/.

Methoden, die es gestatten direkte Informationen über Struktur und Dynamik der adsorbierten Moleküle (Atome) zu erhalten, lassen sich weitgehend unter dem Oberbegriff Streumethoden zusammenfassen. Sie lassen sich in verschiedene Kategorien gliedern:

- Streuung von geladenen Teilchen

Hier ist in erster Linie die Beugung langsamer Elektronen an der Oberfläche (LEED) zu nennen, neuere Entwicklungen (ELS) erlauben auch eine Messung der Schwingungsspektren von Oberflächenspezies durch Energieanalyse der gestreuten Elektronen /5/. Ionenbeschuß (SIMS) wird benutzt, um die chemische Zusammensetzung einer Oberflächenschicht anhand der herausgeschlagenen Sekundärionen festzustellen /6/. Eine Sonderstellung nimmt die Feldionenmikroskopie ein, wo an einer feinen Metallspitze feldionisierte Edelgasatome beobachtet werden, sie liefert sehr direkte Informationen, ist aber nur beschränkt anwendbar /1/. Diese Sonden wechselwirken mit dem zu untersuchenden Objekt elektrostatisch. Diese Wechselwirkung ist langreichweitig und so stark, daß die Teilchen nur wenige Atomlagen in den Festkörper eindringen. Sie liefert daher vornehmlich Information über die Oberfläche. Die Untersuchungen finden hauptsächlich an Einkristalloberflächen im Ultrahochvakuum statt.

- Photoemissionsmethoden

Bei Einstrahlung von elektromagnetischer Strahlung (UV-Licht : UPS bis weiche Röntgenstrahlung : XPS) werden Elektronen (Photo- oder Auger-Elektronen) aus der Ober-

flächenschicht freigesetzt und können dann nach Austrittswinkel und Energie analysiert werden /7/. Diese Methode ist weitgehend auf freie Einkristalloberflächen und chemisorbierte Schichten beschränkt. Die maßgebende Wechselwirkung ist auch hier elektrostatisch.

- Lichtstreuung an Adsorbaten

Es ist sowohl für pulverförmige Substrate als auch neuerdings - dank des verstärkten Ramaneffekts - für einkristalline Substrate möglich Ramansignale von adsorbierten Spezies zu beobachten /8,9/. Da im wesentlichen innere Molekülschwingungen bzw. Schwingungen einer chemischen Bindung Substratatom-Adatom gesehen werden können, ist diese Methode eher für chemisorbierte Spezies geeignet, da nur hier Änderungen solcher Schwingungen zu erwarten sind. Eine weitere optische Methode ist die Infrarotabsorption durch Adsichten /1/. Die Meßbarkeit verschiedener Moden unterliegt unterschiedlichen Auswahlregeln und insbesondere der Beschränkung auf einen sehr kleinen Impulsübertrag (gemessen an der Größe durchschnittlicher Oberflächen-Brillouinzonen).

- Streuung von Molekularstrahlen an Oberflächen

Diese Methode wird meist benutzt um saubere Oberflächen zu untersuchen, jedoch kann man aus Resonanzen in der reflektierten Intensität Rückschlüsse über das Potential Oberfläche-Molekül für die verwendeten Moleküle (meist He-Atome) ziehen /10,11/. Insofern trägt auch diese Methode zur Erforschung der Adsorption an Festkörperoberflächen bei.

- Neutronen- und Röntgenstreuung

Die Röntgen- und Neutronenstreuung liefern an und für sich die gesamten Informationen über die Lagen von Atomen relativ zueinander, die Neutronenstreuung auch über die Bewegung der Atome. Aber während die oben angeführten Streumethoden Untersuchungen von Einkristalloberflächen erlauben, bzw. darauf beschränkt sind, ist die Untersuchung von Ein-

kristallobereflächen mit Röntgen- oder Neutronenstreuung nicht praktikabel. Wegen der großen Eindringtiefen von $\sim \text{cm}$ für Neutronen und $\sim 10^{-1} \dots 10^1 \text{ mm}$ (abhängig von der Kernladungszahl) für Röntgenquanten in kondensierter Materie, in der sich eine vergleichsweise schwache Wechselwirkung mit den zu untersuchenden Objekten ausdrückt, ist das Signal einer einzelnen Adsicht beim Einkristall verschwindend gering. Messungen an nichteinkristallinen Oberflächen liefern Daten, die natürlich weniger leicht und nur weniger detailliert physikalisch interpretierbar sind. Andererseits können sie für praktische Fragestellungen, z.B. hinsichtlich des Verständnisses für die Wirkungsweise technischer Katalysatoren, besonders relevant sein. An einigen Systemen lassen sich darüber hinaus Messungen vornehmen, die ähnlich gut interpretierbar sind wie die an Einkristall-Oberflächen. Man benötigt dann mikrokristalline Substrate mit:

- nur einer Sorte von Kristallebenen als Oberfläche
- großer spezifischer Oberfläche
- geringer Streuung des Substratmaterials (d.h. kleines Z für Röntgenstreuung bzw. Materialien mit kleiner Streulänge und Absorptionsquerschnitt für Neutronenstreuung)

Für die Adsicht gelten entsprechend die entgegengesetzten Forderungen:

- Atome mit großen Z (Röntgen) oder großer Streulänge (Neutronen) bzw. Moleküle, die möglichst viele solcher Atome enthalten.

Eine Liste möglicher Substrate (z.B. MgBr_2 , FeJ_2 , Graphit, ...) findet man in dem Übersichtsartikel /12/. Das Streusignal der Adsicht wird dann durch Differenzbildung mit der Streuung der unbegasten Probe erhalten. Die Problematik einer solchen Differenzbildung wird im Laufe dieser Arbeit noch erörtert werden.

Ein sowohl für Neutronen- als auch für Röntgenstreuung besonders gut geeignetes Material ist mikrokristalliner Graphit, der in verschiedenen Formen mit Oberflächen von etwa $1 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $100 \text{ m}^2/\text{g}$ kommerziell erhältlich ist, zum Teil sogar mit teilweise orientierten Kristalliten /13/. Die freie Oberfläche besteht praktisch nur aus Basalebene. Da die Graphitatom innerhalb der Basalebene recht dicht sitzen verglichen mit dem im Falle von Physisorption zu erwartenden Absorptionsabstand in der Größenordnung des Schichtabstandes von Graphit ($3.7 \text{ \AA}$), ist die Oberfläche in Bezug auf das Adsorptionspotential sehr "glatt", daher sind Adsorbate auf Graphit gute Kandidaten für quasi-2dimensionale Systeme. Aus diesen Gründen hat das Interesse an solchen Systemen in den letzten Jahren stark zugenommen. Angefangen mit den Edelgasen über einfache 2-atomige Moleküle bis zu größeren Kohlenwasserstoffen wurden Messungen unter verschiedenen Aspekten durchgeführt.

He auf Graphit hat wegen seiner Eigenschaften, bei tiefer Temperatur eine Quantenflüssigkeit zu bilden, eine gewisse Sonderstellung und ist insbesondere auch im Hinblick auf ein möglicherweise vorhandenes Oberflächenroton eingehend untersucht worden /14,15,16/. Argon wurde sowohl mit Neutronenstreuung /17/ (Struktur und Dynamik) als auch mit LEED (Struktur) /18/ untersucht. Krypton und Xenon eignen sich wegen ihrer hohen Kernladungszahlen gut für Strukturmessungen mit Röntgen bzw. Synchrotronstrahlung (im Bereich der Röntgenwellenlängen) /19,20,21/. Es wurden kommensurable und inkommensurable Phasen sowie deren Umwandlung in einen fluiden Zustand beobachtet.

An 2-atomigen Molekülen auf Graphit wurden mittels Neutronenstreuung H_2 und D_2 /22,23/ sowie N_2 /23,24/, NO /26/ und O_2 /27/ untersucht. Beim Stickstoff wird als gegenüber den Beobachtungen an Edelgasen qualitativ neuer Effekt eine mit einer Orientierungsordnung verbundene Phasenumwandlung innerhalb einer 2D festen Phase gefunden. Weiterhin wurden bei adsorbierten NO zwei verschiedene inkommensurable Phasen gefunden. Beim O_2 auf Graphit wurden antiferromagnetische Ordnung festgestellt.

Während bei den oben beschriebenen Messungen nur vereinzelt /14,16,18,22/ auch die Dynamik der Systeme untersucht worden ist, ist die Messung inelastischer Prozesse bei adsorbierten Kohlenwasserstoffen üblich. Die gute Eignung der Kohlenwasserstoffe für Messungen der hier beschriebenen Art liegen an den speziellen Eigenschaften des Wasserstoffkerns bezüglich seiner WW mit Neutronen. Das Proton hat einen sehr großen inkohärenten Streuquerschnitt, 81 barn in gebundenen Zuständen, daher ist die Dynamik von Einzelteilchenbewegungen der Protonen mit guter Signalamplitude beobachtbar. Andererseits läßt sich durch Ersetzen von H durch D diese inkohärente Streuung drastisch verringern (Faktor 10 und mehr), wobei dann mit deuterierten Adsorbentien Strukturmessungen mit Hilfe der kohärenten Braggstreuung durchgeführt werden können. Der Kohlenstoff streut Neutronen nur kohärent mit einer Streulänge, die praktisch gleich der von Deuterium ist.

Einer der am besten untersuchten Kohlenwasserstoffe auf Graphit ist Methan (CH_4 / CD_4). Es wurde Struktur /28/, Struktur und Phasendiagramm von CD_4 /29/, quasielastische Streuung der fluiden Phase bei höheren Temperaturen /28,30/ sowie Dynamik bei tiefen Temperaturen, insbesondere Rotationstunneln /31,32/ untersucht. Die Struktur und Dynamik längererkettiger Alkane (Ethan, Propan, Butan) wurde in /33,34,35/ gemessen und mit Rechnungen für ein einzelnes Molekül auf einer starren Graphitunterlage verglichen. Der Vorteil der Neutronenstreuung gegenüber anderen Methoden liegt dabei (i) in der Tatsache, daß sowohl Dynamik als auch Struktur in den für kondensierte Materie besonders typischen Zeit- und Längenintervallen gemessen werden können, (ii) im Gegensatz zur Röntgenstreuung auch leichte Kerne detektiert werden können, (iii) mit erheblichen Gasdrücken über der Probe gemessen werden kann und die Interpretation der Daten im Gegensatz zur Streuung geladener stark wechselwirkender Teilchen durch die Einfachheit der Wechselwirkung mit den Kernen (δ -Funktion an den Kernorten für Kernstreuung) und deren geringe Amplitude wesentlich einfacher und direkter ist. Der Nachteil liegt in der Abhängigkeit von

der Herstellbarkeit geeigneter mikrokristalliner Substrate und der Tatsache, daß die Kristallflächen in solchen Substraten praktisch immer in irgendeiner Weise mit statistischen Orientierungen vorkommen.

Weitere Methoden, die zur Untersuchung von Adsichten auf mikrokristallinem Graphit herangezogen werden können sind unter anderem noch die kernmagnetische Resonanz, durch Abstimmen auf eine in der Adsicht vorkommende Kernsorte (z.B. Proton) läßt sich ein Signal speziell von der Schicht erhalten. Über Struktur können Aufschlüsse erhalten werden über den Umweg der Messung der Kristallfelder, die von der Umgebung des betrachteten Kerns abhängen /36/. Zum anderen sind über die Messung von Linienbreiten oder Relaxationszeiten Informationen über die Dynamik der Admoleküle (Atome) im MHz-Bereich zu bekommen /37/. Auch mit Hilfe der Mößbauer-spektroskopie lassen sich Aussagen über Struktur und Dynamik adsorbierter Schichten gewinnen, jedoch nur über Adsorbentien, in die ein Mößbauerkern (z.B. Fe^{57}) eingebaut werden kann /38/. Diese Methoden lassen jedoch in der Regel nur wesentlich indirektere Schlüsse zu als die Streumethoden, insbesondere falls keine zusätzlichen Daten (Struktur) aus anderen Quellen bekannt sind.

Das starke Interesse an den oben genannten Systemen und verbesserte empfindlichere Methoden haben auch zu einer stimulierenden Wechselwirkung zwischen mikroskopischen Untersuchungen und Untersuchungen mit "klassischen" makroskopischen Methoden geführt. Zuerst zu erwähnen sind kalorimetrische Messungen an Adsichten (Ne/38/, Ar/39/, Kr,Xe/40/, Kr/41,42/, N_2 /43/, O_2 /44/). Phasenübergänge sind durch Anomalien in der spezifischen Wärme feststellbar und klassifizierbar. Die andere große Gruppe von thermodynamischen Messungen umfaßt die genauen Messungen von Adsorptionsisothermen (Ar/45/, Kr,Xe/46,47/, No /48/, CH_4 /49/). Auch hier lassen sich Phasenübergänge durch "Knicke" in den Adsorptionsthermen feststellen wobei hier die unabhängige Variable nicht die Temperatur,

sondern der Füllgrad ist. Insbesondere die kalorimetrischen Messungen eignen sich sehr gut um Phasendiagramme aufzustellen (vgl. /42,44/) und sind dabei in der Regel ökonomischer als Neutronenstreuung, jedoch sind sie nicht in der Lage die Art bzw. Struktur der Adschicht in den einzelnen Phasengebieten anzugeben. Daher wäre die optimale Zusammenstellung eines Meßprogramms erst kalorimetrische Bestimmung der Phasengrenzen, dann Neutronenmessung an interessierenden Punkten oder Linien zur Charakterisierung der einzelnen Phasen bzw. Phasenübergängen.

Die Experimente haben auch zu einer großen Anzahl theoretischer Arbeiten, besonders im Hinblick auf Phasengrenzen und Umwandlungen Anlaß gegeben. Von diesen seien an dieser Stelle nur eine kleine Auswahl angeführt. Eine Theorie des versetzungsinduzierten Schmelzens von 2D Systemen findet in /50/, Renormalisierungsgruppenrechnungen von Phasendiagrammen und spezifischer Wärme von Edelgas-Graphit Modell-Systemen in /51,52,53/. In /54/ werden Wärmekapazitätsmessungen an einem Ordnungsübergang an He auf Graphit mit einem Potts-Modell verglichen. Ein anderer Ansatz sich dem Problem zu nähern sind Monte Carlo- und Molekulardynamik-Rechnungen /55/.

Die hier vorliegende Arbeit hat zum Ziel die Reihe der untersuchten Kohlenwasserstoffe auf Graphit um Benzol (C_6H_6) und Toluol ($C_6H_5-CH_3$) zu erweitern, speziell im Hinblick auf das Auftreten verschiedener Phasen und deren Struktur und Dynamik. Neben den Alkanen sind Benzol und das nahe verwandte Toluol noch recht einfache größere Kohlenwasserstoffe, aus der Reihe der Aromaten. Die Adsorptionsisothermen von Benzol auf verschiedenen mikrokristallinen Kohlenstoffsubstraten wurden schon früh gemessen /2,3,4/. NMR Messungen von Benzol auf Graphit lagen auch schon vor /37/, wobei auch Aussagen über die Struktur der Adschicht gemacht wurden. In /56/ wurden aufgrund theoretischer Rechnungen Lage und Schwingungsmoden eines einzelnen Benzolmoleküls angegeben.

Mit Hilfe der Neutronenstreuung konnte in der Arbeit eine weitgehende Aufklärung der Struktur und dynamischen Eigenschaften insbesondere des Systems Benzol auf Graphit erreicht werden. Anhand dieser Ergebnisse wurden die früher entwickelten Vorstellungen überprüft und korrigiert.

II. Experimentelles

1.) Aufbau und Eigenschaften der Proben

(i) Mikrokristalline Graphitsubstrate

Um für Neutronenmessungen eine genügend große, gleichzeitig aber möglichst nur aus 0001 Flächen bestehende, homogene Oberfläche zur Verfügung zu stellen, wurden folgende kommerziell erhältliche mikrokristallinen Graphite als Substrate verwendet.

a) Grafoil /57/

Grafoil ist ein sogenannter "exfoliated" Graphit und wird durch Interkalation einer flüchtigen Substanz (H_2SO_4) /13/ in Naturgraphit und nachfolgendes Austreiben dieser Substanz durch plötzliches Erhitzen hergestellt. Dabei werden die Schichten des Graphitgitters an vielen Stellen auseinandergetrieben, d.h. die spezifische Oberfläche wird stark vergrößert. Im folgenden wird das Material dann durch leichtes Komprimieren in eine Folie (Dicke ≈ 0.2 mm, Dichte ≈ 1 g/cm³) verwandelt und ist so unter dem Handelsnamen Grafoil erhältlich. Die 0001 Flächennormalen sind innerhalb dieser Folie nicht völlig isotrop verteilt, sondern haben eine Vorzugsorientierung senkrecht zur Folienebene. Die Halbwertsbreite der Verteilung der orientierten Kristallite liegt bei 30°, zusätzlich ist jedoch auch ein isotroper Anteil vorhanden, der etwa die Hälfte der Kristallite beinhaltet. Die spezifische Oberfläche von Grafoil ist $A_s = 30$ m²/g und die mittlere Ausdehnung ungestörter, idealer Oberflächenbereiche liegt in der Größenordnung 100 Å /23,58/.

b) Carbopack B

Carbopack B /59/ ist ein für die Gaschromatographie hergestellter graphitisierter Kohlenstoff. Der Vorteil gegenüber Grafoil liegt in der höheren spezifischen Oberfläche von $A_s = 100$ m²/g bei einer lockeren Schüttdichte von 0.34 g/cm³.

Dieses Substrat liefert daher (speziell in inelastischen Messungen) ein größeres Signal und ein besseres Signal zu Untergrund Verhältnis. Dieser Vorteil muß jedoch mit einer wesentlich kleineren Ausdehnung der idealen Oberflächenbereiche ($> 50 \text{ \AA}$) erkauft werden. Die Tatsache, daß die Kristallite in Carbopack B keine Vorzugsorientierung haben, führt in der elastischen Streuung zu einem gegenüber Grafoil erhöhten Untergrund aufgrund der stärkeren Zweifach-Bragg-Streuung am 002 Graphit-Reflex (s.u.). Diese beiden Nachteile machen Carbopack für Beugungsmessungen zur Strukturbestimmung ungeeignet.

In der folgenden Tabelle sind die wichtigen Eigenschaften noch einmal gegenübergestellt.

Tab.: 1

	spez. Oberfl.	Dichte	ungest. Oberfl.Ber.	Orientierung
Grafoil	$30 \text{ m}^2/\text{g}$	$19/\text{cm}^3^*$	$100 \text{ \AA}$	50 % FWHM 30° 50 % isotrop
Carbopack	$100 \text{ m}^2/\text{g}$	$0.34\text{g}/\text{cm}^3$	$50 \text{ \AA}$	isotrop

*) bei lockerer Stapelung von Grafoil Plättchen erreicht man Dichten von $\rho = 0.5 \dots 0.7 \text{ g}/\text{cm}^3$.

(ii) Aufbau der Proben für Neutronenstreuung

Die Abbildung 1 zeigt den schematischen Aufbau sowohl der Grafoil wie auch der Carbopack Probe. Das Probengefäß P besteht aus 0.5 mm starkem VA-Stahlrohr und enthält 44 g Grafoil bzw. 30 g Carbopack B, das Grafoil liegt in Form von Stapeln ausgestanzter Plättchen ($\varnothing = 25\text{mm}$) vor, sodaß die Vorzugsrichtung der Winkelverteilung $w(\vartheta)$ zur Streuebene parallelen Kristallflächen entspricht. Die Streuebene liegt senkrecht zur Zeichen-

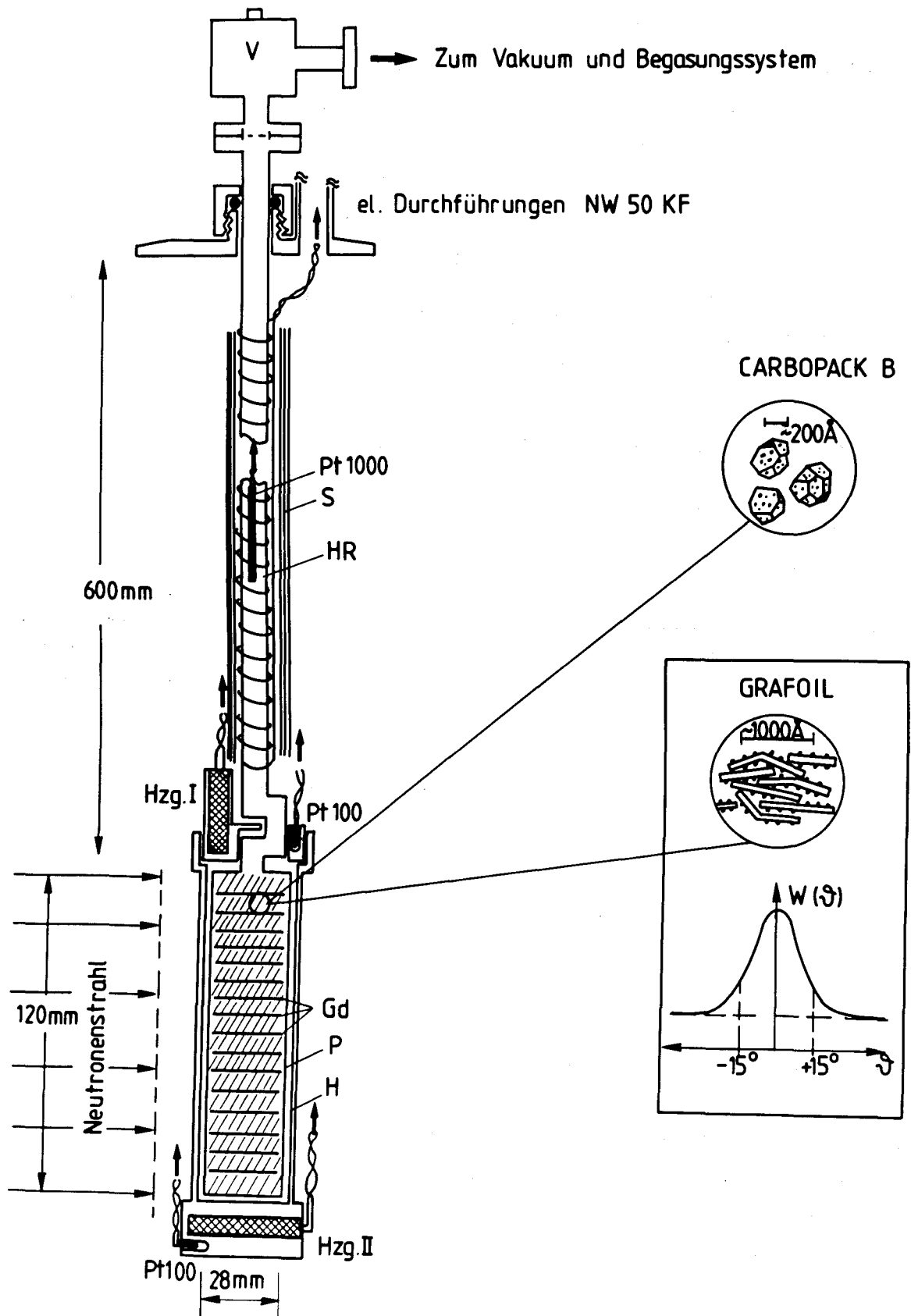


Abb. 1

Schematischer Aufbau der Proben für den Einbau in den Kryostat des Spektrometers SV5c

ebene. In 5 mm Abstand befinden sich 0.1 mm dicke Gadolinium (Gd) Plättchen in der Probe um die Mehrfachstreuung an den 002 Bragg-Reflexen des Graphits zu reduzieren (der zugehörige Streuwinkel liegt bei ca. 90°). In der Carbopack Probe werden die Gd-Plättchen durch Kreuze aus 0.2 mm dickem VA Blech in ihrer Position gehalten. Das Probengefäß P ist von einem abnehmbaren Heizmantel H aus Aluminium mit 1 mm Wandstärke umgeben, dieser enthält jeweils direkt über- und unterhalb der Strahlebene eine Heizpatrone (Hzg) und einen Miniatur Platintemperaturfühler (Pt 100). Alle Materialien (Al, VA-Stahl, Graphit, Gd) außer Graphit (002) haben bei der verwendeten Neutronenwellenlänge von $\lambda_0 = 4.78 \text{ \AA}$ noch keine Bragg-Reflexe. Das Zuleitungsrohr ist ebenfalls mit einer aus einer über die gesamte Länge verteilten Konstantandrahtwicklung gehenden Heizung (HR) und einem Platinfühler (Pt 1000) versehen und ist mit einer als Superisolation bezeichneten metallisierten Kunststoffolie mehrfach locker umwickelt. Diese Maßnahmen sind erforderlich, um im Kryostaten eine für ein ordnungsgemäßes Beladen mit Benzol o.ä. genügend hohe Temperatur des gesamten Zuleitungsrohres sicherstellen zu können. Das Zuleitungsrohr ist mit einem NW6 Ganzmetallventil abgeschlossen. Wegen der Eigenschaft von Benzol fast alle Kunststoffe anzugreifen wurden möglichst nur Vakuumkomponenten aus Metall benutzt, wo es sich nicht umgehen ließ wurde Viton* als Dichtmaterial verwendet.

Zur Kühlung der Probe diente ein "closed cycle" Kryostat mit einer Kühlleistung von 50 W an der 70 K Vorstufe und 10 W am 10 K Kühlkopf. Die auf Raumtemperatur befindliche Strahlein- und Austrittsfenster wurden sowohl vor bzw. nach dem Probenort angebracht, daß ihre Streustrahlung (inelastische Prozesse durch Phononen) durch Cd-Blenden gegen die Detektoren abgeschirmt werden konnten. Dieser Kryostat ist ein integraler Bestandteil des weiter hinten beschriebenen Spektrometers SV5c. Abbildung 2 zeigt eine Übersicht über die elektronischen Einrichtungen zur Temperaturregelung und Überwachung. Die Langzeitgenauigkeit der Temperaturregelung war $\leq 1 \text{ K}$.

*) Nur im Begasungssystem außerhalb der Probe, nicht in Abb. 1 enthalten.

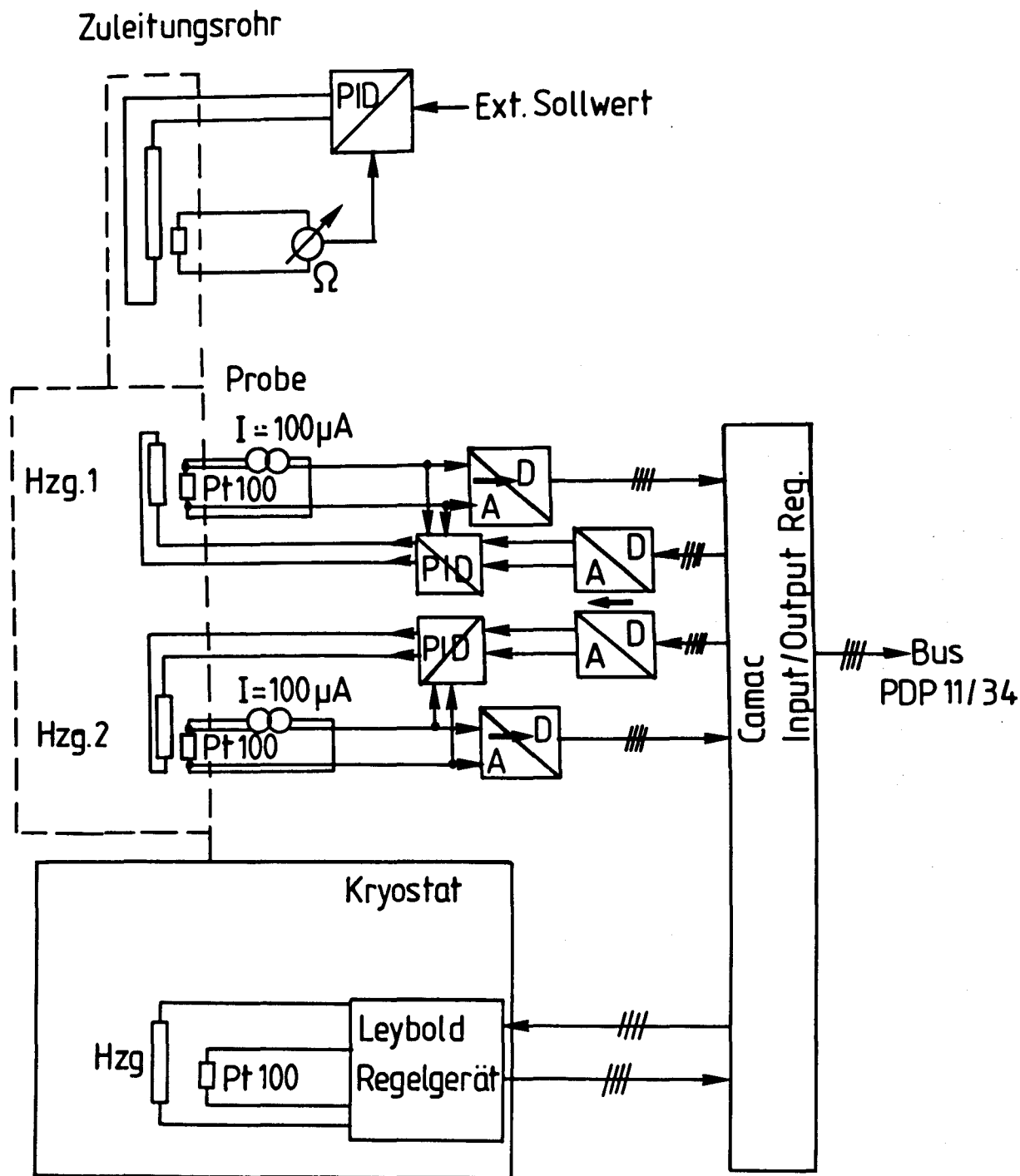


Abb.: 2

Schema des Temperaturmeß- und Regelsystems. Die Probertemperatur wird mit Hilfe von A/D-Wandlern vom Rechner überwacht. Über D/A-Wandler und PID-Regler kann die Temperatur rechnergesteuert auf den gewünschten Wert gestellt werden. Der Kryostat hat noch ein eigenes Meß- und Heizsystem, mit dem eine grobe Vorregelung erreicht werden kann. Das Zuleitungsrohr wurde nur beim Begasen unter manueller Kontrolle beheizt.

(iii) Vorbehandlung (Reinigung) der Proben

Nachdem die Substratmaterialien (Grafoil, Carbopack B) sowie sie geliefert wurden in je ein Probengefäß gemäß Abb. 1 eingeschweißt worden sind, wurden sie vor dem ersten Gebrauch durch Aufheizen im Vakuum von adsorbierten Gasen und anderen Verunreinigungen befreit. Im einzelnen wurde wie folgt vorgegangen. Die Probe wurde mit dem Ventil V (vgl. Abb. 1) an einen Turbomolekularpumpstand angeschlossen, eine Druckmeßstelle wurde direkt hinter dem Ventil V angebracht. Das Probengefäß P (noch ohne Heizmantel) wurde dann unter ständigem Pumpen in 50°C Schritten langsam, ca. 2 h pro 50°C Schritt, auf 600°C erhitzt und dort für etwa 5 h gehalten. Das langsame Aufheizen garantiert, daß chemische Reaktion von noch adsorbierten bzw. gerade desorbierten Gasen mit dem Graphit verhindert bzw. auf ein Minimum reduziert werden. Der erreichte Enddruck betrug $10^{-6} \dots 10^{-7}$ mbar.

An dieser Stelle ist noch eine Bemerkung zu diesen Druckwerten angebracht. Normalerweise ist man bei Oberflächenuntersuchungen mit Einkristalloberflächen gezwungen im UHV d.h. bei Drucken von $10^{-10} \dots 10^{-11}$ mbar zu arbeiten, um sicherzustellen, daß eine saubere Oberfläche auch sauber bleibt. Die Verhältnisse bei mikrokristallinen Substraten, insbesondere bei solchen die normale Verunreinigungen nur relativ schwach durch Physisorption binden, liegen die Verhältnisse anders. Eine kleine Rechnung mag dies verdeutlichen:

Die ungestörten Bereiche der hier verwendeten Substrate liegen im Bereich $100 \times 100 \text{ \AA}^2$, die Gesamtoberfläche ist $\approx 1000 \text{ m}^2$, wenn man nun verlangt, daß nur 1 % der $100 \times 100 \text{ \AA}^2$ Bereiche ein Fremdatom enthalten, so entspricht das 10^{19} Atomen = 1.7×10^{-5} mol, was bei Raumtemperatur einen Druck von

4×10^{-3} mbar in den ca. 100 cm^3 Totvolumen unserer Probe entsprechen würde. Man sieht also, daß die Anforderung an die Güte des Vakuums bei der hier beschriebenen Messung wesentlich geringer sind als bei Messungen an (meist chemisorbierenden) Einkristalloberflächen.

(iv) Die Adsorbentien

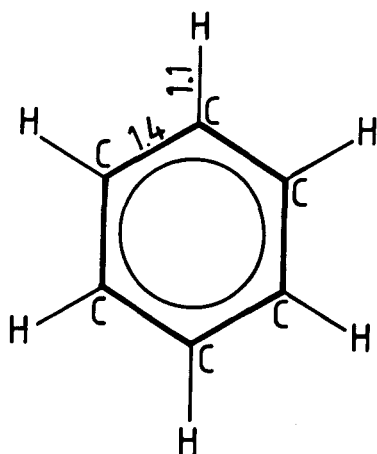
Als Adsorbentien wurden die Kohlenwasserstoffmoleküle Benzol und Toluol verwendet, die Molekülgeometrie ist aus Abbildung 3 zu entnehmen /60/. Tabelle 2 enthält einige makroskopische Daten für C_6H_6 und $C_6H_5-CH_3$ /61/.

Tab.: 2

	MP	SP	P(20°)	Dichte	Mol.Gew.
C_6H_6	5.5°C	80.1°C	100 mbar	0.879g/cm ³	78.12
$C_6H_5-CH_3$	-95°C	110.6°C	29 mbar	0.867g/cm ³	92.15

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß beide Substanzen bei Raumtemperatur flüssig sind und einen für eine effektive Beladung der Proben ausreichenden Dampfdruck haben.

Benzol



Toluol

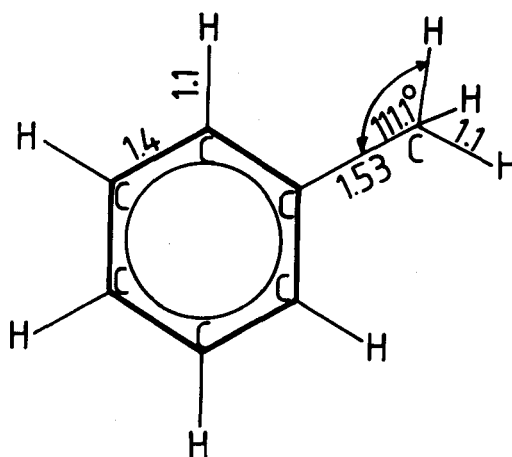


Abb.: 3

Außer C_6H_6 und $C_6H_5-CH_3$ wurden auch die deuterierten und teil-deuterierten Varianten C_6D_6 , $C_6D_5-CD_3$ und $C_6H_5-CD_3$ für Neutronenexperimente verwendet. Durch die stark unterschiedlichen Streulängen und inkohärenten Streuquerschnitte von H und D

+ Interpolierte Werte (vgl. II.1(v))

Tab.: 3 /62/

	Streulänge b	σ_{inc} gebunden
H	- 3.74 fm	80.2 barn
D	+ 6.67 fm	2.03 barn
C	+ 6.65 fm	0.006 barn

ergeben sich durch die Wahl der einen oder anderen Molekülsorte oder durch Vergleich für bestimmte Meßarten spezifische Vorteile bzw. Meßmöglichkeiten. Diese werden im einzelnen im Zusammenhang mit den Beschreibungen der einzelnen Messungen diskutiert.

(v) Makroskopische thermodynamische Messungen an den Adsorbatsystemen

a) BET - Adsorptionsthermen

Zur Bestimmung der ungefähren Monolagen-Kapazitäten der Graphitproben für Benzol und Toluol wurden Adsorptionsisothermen bei Raumtemperatur gemessen und nach der BET (Brunauer-Emmett-Teller) Theorie ausgewertet.

Die BET Theorie basiert auf folgendem Modell:

Auf der Oberfläche befindet sich eine der Monolagenbedeckung entsprechende Anzahl statistisch unabhängiger Adsorptionsplätze, jeder dieser Plätze kann einen zusammenhängenden Teilchenstapel variabler Höhe aufnehmen, die Zustandssumme für ein Molekül in den höheren Schichten ist identisch mit der molekularen Zustandssumme im flüssigen Zustand, nur in der untersten Lage unterscheidet sich die molekulare Zustandssumme um einen Faktor c von der im flüssigen Zustand. Unter diesen Annahmen gelangt man mit Standardmitteln der statistischen Mechanik zur BET Adsorptionsisotherme /2/.

$$\frac{x^*}{F(1-x^*)} = \frac{c-1}{F_m c} x^* + \frac{1}{F_m c} \quad ; \quad x^* = \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

Wobei F die Füllmenge, F_m die einer Monolage entsprechende Füllmenge, c das Verhältnis der molekularen Zustandssummen (s.o.) und x das Verhältnis des Druckes p über dem Adsorbat und des Druckes p_0 über der Flüssigkeit (Adsorbens) bei der Meßtemperatur ist. Durch $p_0(T)$ wird die nötige Information über die molekulare Zustandssumme der Flüssigkeit in die Adsorptionsisotherme eingebracht. Die Größe $x/F(1-x)$ ist eine lineare Funktion von x , aus Steigung und y-Abschnitt läßt sich die Monolagenfüllung F_m und c bestimmen. Erfahrungsgemäß ist die Formel (1) bis etwa $x \approx 0.3$ brauchbar, die Werte von c liegen im Bereich zwischen 10 und 100. Obwohl die dieser Theorie zugrunde liegenden Annahmen zum Teil unrealistisch sind, beschreibt sie die Form vieler Adsorptionsisothermen recht gut und wird daher

vielfach als Standardmethode zur Bestimmung bzw. zum Vergleich von spezifischen Oberflächen verwandt /9/.

Die meisten Angaben über spezifische Oberflächen beziehen sich auf BET Messungen mit N_2 als Adsorbend, wobei dem N_2 Molekül eine Fläche von $16 \text{ \AA}^2$ unterstellt wird. Die Methode ist aber eher zum Vergleich verschiedener Substanzen als für Absolutmessungen der Oberfläche geeignet. Die im Folgenden beschriebenen Messungen sind unter diesem Vorbehalt zu sehen und dienen im Wesentlichen nur dazu einen Anhaltspunkt über die zu adsorbierende Menge Benzol oder Toluol, die etwa einer Monolage entspricht, zu erhalten und anhand dieser Information Füllgrade für Neutronenmessungen auszuwählen. Abbildung 4 zeigt ein Schema der Meß-

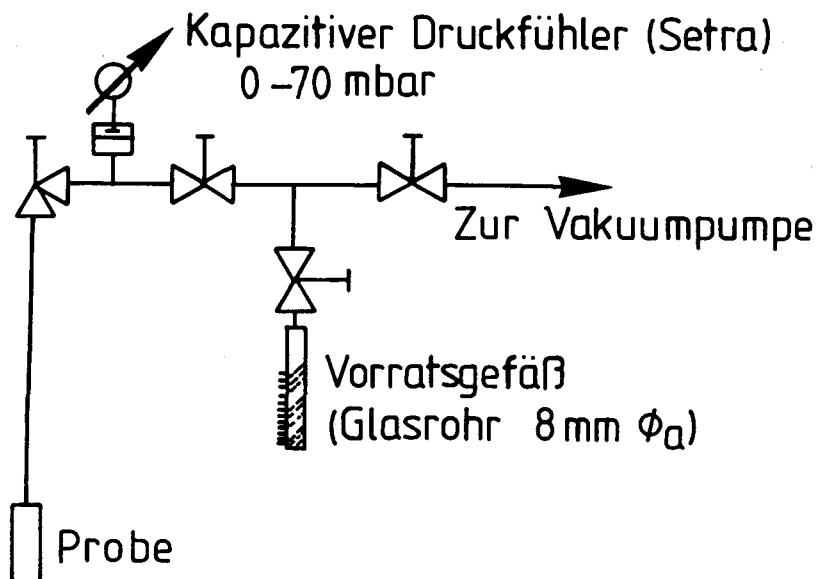


Abb.: 4

Anordnung zur Messung der Adsorptionsisothermen

apparatur. Die Druckmessung erfolgte mit einem kapazitiven Absolutdruckmesser (0-70 mbar, 0.25 %), die Füllmenge wurde durch Ablesen des Flüssigkeitsspiegels an Vorratsröhrchen bestimmt, das Totvolumen des Systems betrug 130 cm^3 , dies wurde bei der weiteren Auswertung rechnerisch berücksichtigt. Die Abbildungen 5 und 6 zeigen die Meßpunkte und die dazu bestimmte theoretische BET Isotherme für C_6D_6 , C_6H_6 und die Toluole zeigen dasselbe Verhalten.

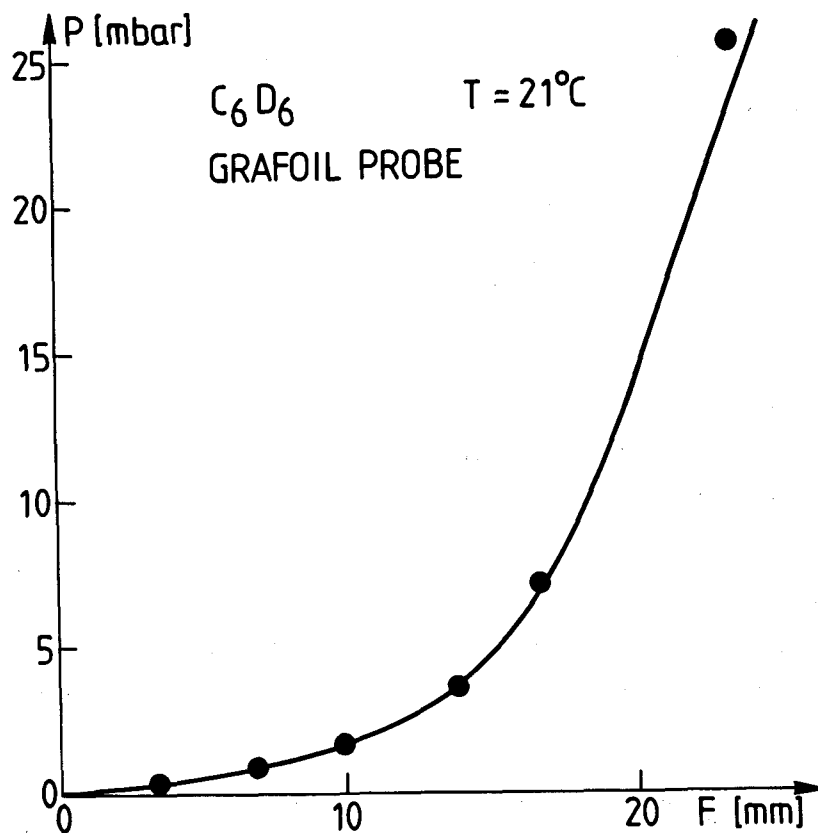


Abb.: 5

Adsorptionsisotherme des Systems C_6D_6 /Grafoil

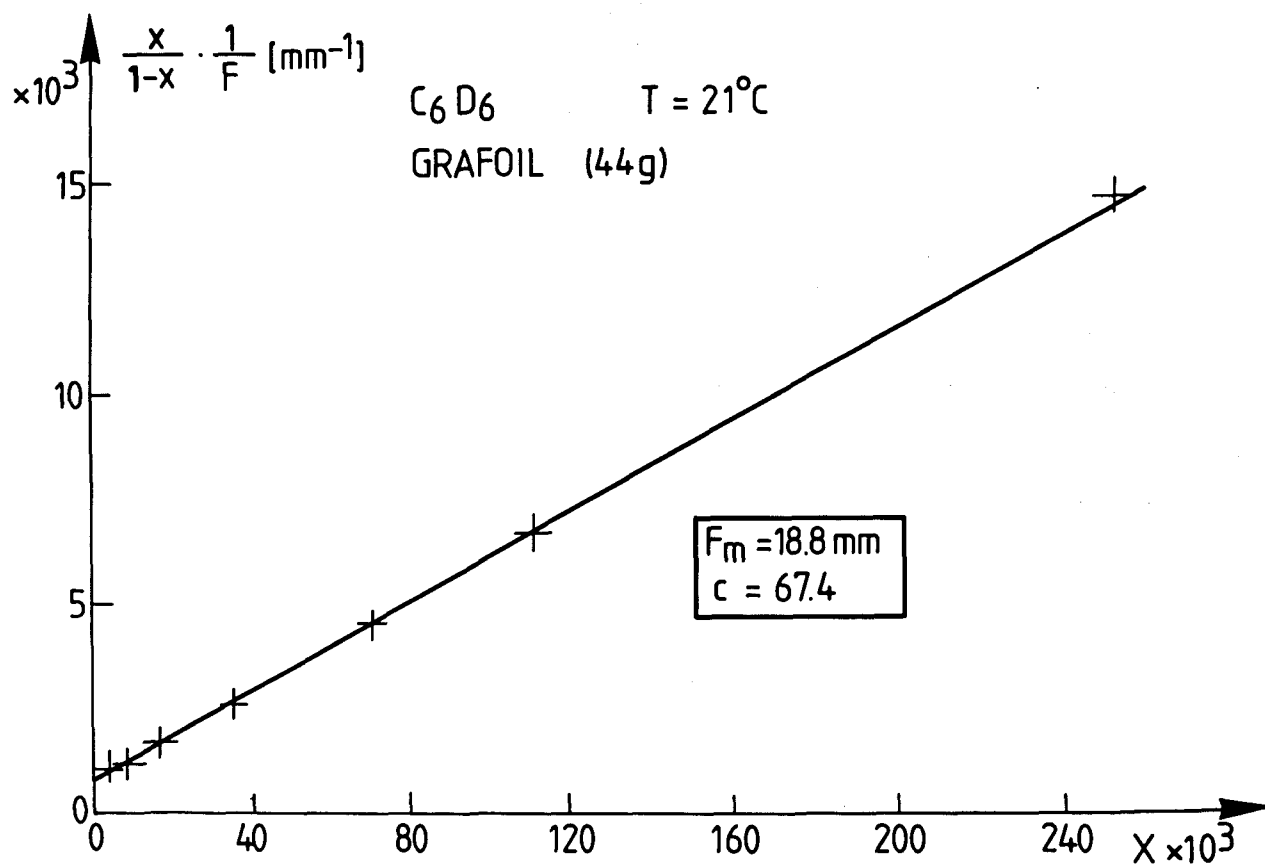


Abb.: 6.

BET-Auswertung zu Abb. 5

Auf 1 g bezogen liegt die Monoschichtkapazität von Grafoil bei

$$\begin{array}{llll} 0.011 & \text{cm}^3 & \text{Benzol/g} & \text{bzw.} \\ 0.0078 & \text{cm}^3 & \text{Toluol/g} & \end{array}$$

Bezogen auf eine spezifische Oberfläche von 30 g für Grafoil ergibt sich daraus ein Flächenbedarf von etwa $40 \text{ \AA}^2$ pro Benzolmolekül, dieser Wert stimmt gut mit Angaben für Benzoladsorption an verschiedenen Graphitsubstraten in der Literatur überein /2,3/.

Die Monolagenkapazitäten der Carbopackprobe wurde aus dem Verhältnis der spezifischen Oberfläche von Grafoil und Carbopack B berechnet.

b) Dampfdruckkurve des Adsorbats

Um für das Beladen wichtige Informationen über die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks über der Probe zu erhalten, wurde eine Dampfdruckformel der Form: $p = p_0 e^{-\Delta H/k_B T}$ an Meßwerte für den Dampfdruck im Temperaturbereich von $20^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$ über einer Probe (Grafoil) mit 0.8 bzw. 0.9 BET Monolagen Benzol bzw. Toluol angepaßt. Die Extrapolation zu tieferen Temperaturen liefert die gewünschten Dampfdruckwerte während des Einkondensierens.

Als Ergebnisse wurden folgende Formeln erhalten:

$$p_{(\theta=0.8)}^{\text{C}_6\text{H}_6} = 8.8 \times 10^6 \exp(-4250 \text{ K}/T) \quad [\text{mbar}] \quad (2)$$

$$p_{(\theta=0.9)}^{\text{C}_5\text{D}_5-\text{CD}_3} = 31 \times 10^6 \exp(-4950 \text{ K}/T) \quad [\text{mbar}] \quad (3)$$

2. Das Spektrometer SV5c

(i) Systemkonfiguration (allgemein)

Das Spektrometer SV5c /63/ steht an der kalten Quelle am FRJ2 (DIDO) in Jülich. Der FRJ2 ist ein D_2O moderierter 20 MW Strahlrohrreaktor, die kalte Quelle besteht aus einem mit ca. 1 l flüssigem Wasserstoff gefüllten Behälter am Strahlrohrende vor dem Reaktorkern. Das SV5c ist als Flugzeitspektrometer mit Mehrfachdetektor konzipiert, die Abbildung 7 zeigt ein Schema des Spektrometers. Von der kalten Quelle kommend werden die Neutronen mit einer Wellenlänge von $\lambda_0 = 4.78 \pm 0.02 \text{ \AA}$ und die entsprechenden höheren Ordnungen $\lambda_0/2$, $\lambda_0/3$, ... von einem aus 5 Graphitkristallen bestehenden Einfachmonochromator in die Richtung zur Probe abgelenkt und dabei von dem ursprünglichen Strahlquerschnitt von $10 \times 10 \text{ cm}^2$ in Neutronenleiter auf $10 \times 3 \text{ cm}^2$ am Probenort fokussiert. Der Neutronenfluß am Probenort ist etwa $7 \times 10^5 \text{ n/cm}^2\text{s}$. Die von der Probe gestreuten Neutronen werden von 64 aus je 6 He^3 Zählrohren (Länge = 30 cm) bestehenden Detektoren nachgewiesen. Die Detektorenbänke überdecken den Streuwinkelbereich von 21° bis 159° , der einzelne Detektor erfaßt ein Raumwinkelement von $2^\circ \times 6^\circ$. Der Abstand Probe - Detektorkreis beträgt 3 m, der gesamte Flugweg vom Monochromator her zu den Detektoren ist evakuiert ($p > 1 \text{ mbar}$), wodurch Verluste und insbesondere störende Untergrundsignale durch Neutronenstreuung an Luft ausgeschaltet werden. Zur Kontrolle des einfallenden Neutronenflusses befinden sich vor und hinter der Chopperposition sowie hinter der Probe je eine den gesamten Strahlquerschnitt erfassende Spaltkammer (Monitor) mit einer Nachweiswahrscheinlichkeit von etwa 10^{-3} .

Die Elektronik zur Verarbeitung der anfallenden Zählimpulse und zum Betrieb des Spektrometers besteht aus einer PDP 11/40 mit 96 K Speicher in den durch eine DMA Einheit die einzelnen Zählereignisse eingeschrieben werden. Über das Camac System lassen sich weitere Daten (Temperatur der Probe etc.) steuern und überwachen.

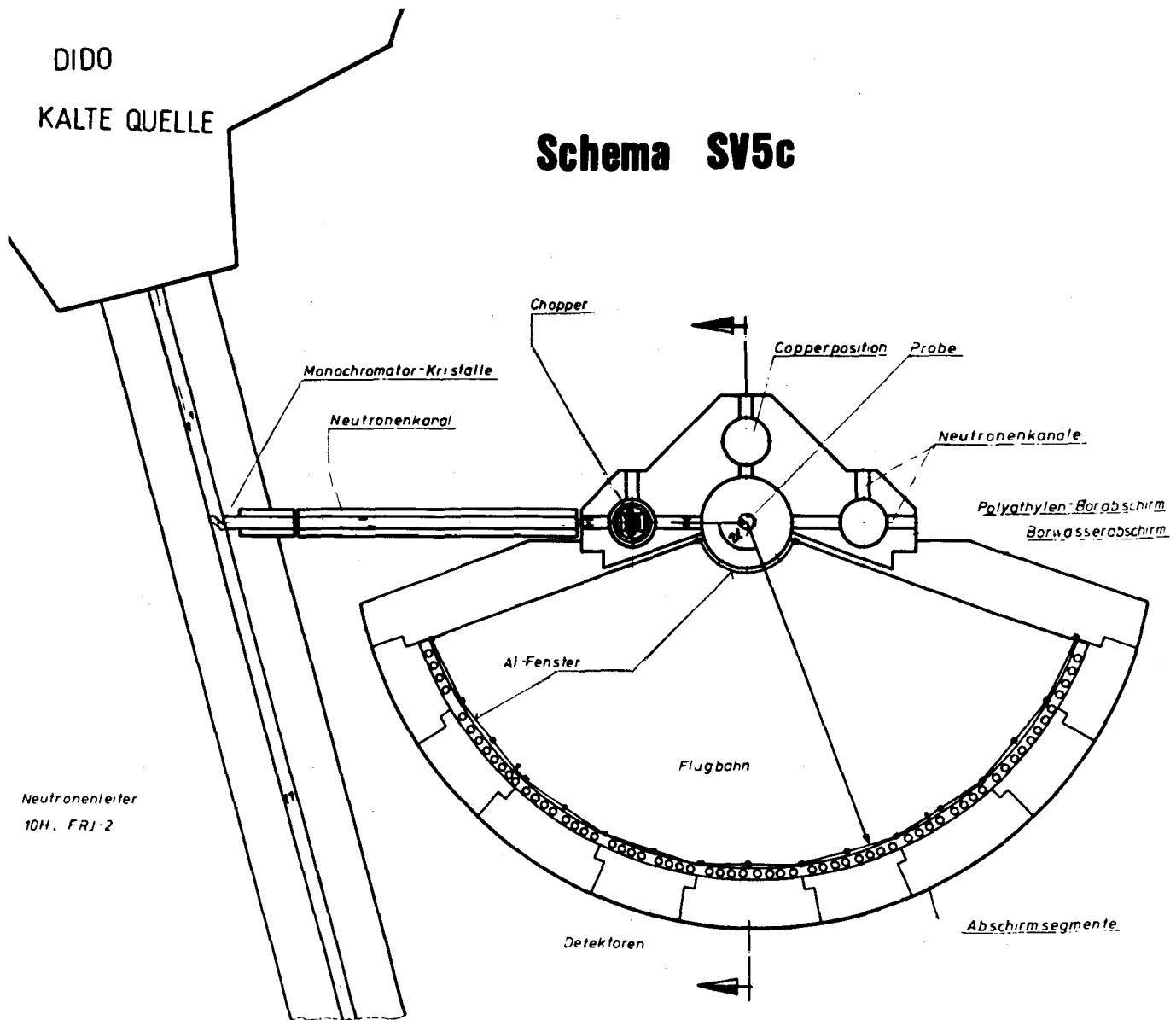


Abb.: 7

Eine genauere Beschreibung dieses Teils des Spektrometers und der dazugehörigen Betriebsprogramme findet man in /64,65/.

Zur Auswertung wurden die Daten mit Hilfe der Rechnerkopplung (Joker) zur Großrechenanlage (IBM 370, 3033) übertragen und dort ausgewertet.

(ii) Flugzeitversion

In der Flugzeitversion des Spektrometers wird eine Energieanalyse der gestreuten Neutronen auf Grund ihrer Flugzeit von der Probe zum Detektor ausgeführt. Dazu wird zwischen Monochromator und Probe ein Chopper eingesetzt, der den Neutronenstrahl periodisch in sehr kurze Pakete ($\tau \approx 20 \mu\text{sec}$) zerhackt. Die im Folgenden gezeigten inelastischen Messungen wurden mit einem sogenannten Krummschlitzchopper gewonnen, durch Verwendung eines geeignet gekrümmten Kollimators als Rotor wirkt dieser Chopper als Geschwindigkeitsselektor, der nur Neutronen der ersten Ordnung $\lambda_0 = 4.78 \text{ \AA}$ durchläßt. Durch richtige Wahl des Drehsinns des Choppers wird außerdem erreicht, daß die mit etwas unterschiedlichen λ_0 und Einfallswinkeln von den einzelnen Monochromatorkristallen reflektierten Neutronen bei elastischer Streuung an der Probe genau gleichzeitig an den Detektoren ankommen. Diese Maßnahme steigert die Energieauflösung in der Nähe der elastischen Linien. Diese Energieauflösung beträgt bei einem Energieübertrag von $\hbar\omega \approx 0$, $\Delta\hbar\omega = 80 \mu\text{eV}$, wird für höhere Energieüberträge (in Energiegewinn des Neutrons gemessen) allerdings schnell schlechter, $\hbar\omega = 10 \text{ meV}$, $\Delta\hbar\omega \approx 2 \text{ meV}$, da das Spektrometer näherungsweise eine konstante Zeitauflösung $\Delta\tau$, hervorgerufen durch Laufzeitdifferenzen auf Grund endlicher Probendimensionen und Detektordimensionen und endlicher Öffnungszeit des Choppers hat, bei kleinen Energieüberträgen kommt noch die Energieunschärfe der einfallenden Neutronen hinzu, jedoch wirken sich dort die Zeitdifferenzen nicht so stark auf $\Delta\hbar\omega$ aus (s.u.).

Die Zählimpulse werden nach Detektoren geordnet in je 512

Zeitkanäle variabler Dauer sortiert, der Zeitnullpunkt wird von einem "pickup" Signal vom Chopper geliefert. Die Umrechnung von Zeitkanal in Energieübertrag erfolgt gemäß:

$$\Delta \hbar \omega = E_0 (1 - \tau_0^2 / \tau^2) \quad ; \quad E_0 = \left(\frac{h}{\lambda} \right)^2 \frac{1}{2M} \quad (4)$$

$$\left| \frac{d\Delta \hbar \omega}{d\tau} \right| \sim \tau^{-3}$$

$$\Delta \hbar \omega < 0 \quad \cong \quad \text{Energiegewinn des Neutrons}$$

Für den Betrag des Impulsübertrags ergibt sich:

$$Q^2 = k_0^2 (1 + (\tau_0/\tau)^2 - 2(\tau_0/\tau) \cos \vartheta) \quad ; \quad k_0 = 2\pi/\lambda_0 \quad (5)$$

wobei τ_0 die Flugzeit der elastisch gestreuten Neutronen ist.

Abgesehen von Auflösungseffekten wird dann ein Streuquerschnitt der Probe $d^2\sigma/d\Omega d\omega(\omega, \Omega)$ wie folgt auf der Flugzeitskala wiedergegeben:

$$I(\tau, j) \sim \tau^{-3} \int_{\Omega_j} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}(\omega(\tau), \Omega) d\Omega \quad (6)$$

wobei j die Detektoren numeriert und Ω_j der Raumwinkel des j -ten Detektors ist.

Die Intensitäten werden also $\sim \tau^{-3}$ verzerrt. Aufgrund der geringen Einfallenergie von 3.59 meV werden inelastische Messungen meist in Energiegewinn der Neutronen durchgeführt, dann existiert ein gewisser Bereich um $\hbar\omega \approx -kT$ wo der τ^{-3} Faktor in etwa dem Intensitätsabfall durch den thermischen Besetzungsfaktor kompensiert. Weiteres zur Datenaufbereitung und Interpretation wird in II.5 diskutiert.

(iii) Diffraktometerversion

Aufgrund der 64 den gesamten Winkelbereich von 21° bis 159° abdeckenden Detektoren ist das SV5c auch als Diffraktometer mit

Multidetektor für Probleme, die keine sehr gute $\vec{Q}$ -Auflösung benötigen, brauchbar. In diesem Modus wird ein Chopper mit einem sehr großen Öffnungsverhältnis (1:5) eingesetzt. Dieser Chopper erlaubt es bei erträglicher Intensitätseinbuße unter der Voraussetzung, daß der weitaus größte Teil der Streuung elastischer oder quasi-elastischer Natur ist, zwischen Neutronen der ersten und solcher höherer Ordnungen auf Grund ihrer Flugzeit zu unterscheiden. Das Instrument hat also bei mäßiger $\vec{Q}$ -Auflösung die Vorteile eines Multidetektorinstruments mit der zusätzlichen Möglichkeit, die Neutronen höherer Ordnung völlig abzutrennen, außerdem ist die Stabilität der gesamten Anordnung hoch genug um zeitlich auseinanderliegende Differenzmessungen durchführen zu können. Der bei Verwendung von $\lambda_0 = 4.78$ Neutronen erfaßte Impulsübertragsbereich ist $0.5 \text{ \AA}^{-1} \leq Q \leq 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ entsprechend einem Abstandsintervall von $13 \text{ \AA} \leq R \leq 2.5 \text{ \AA}$. Diese Eigenschaften machen das SV5c zu einem nahezu idealen Instrument für Strukturuntersuchung an adsorbierten Molekülen auf Oberflächen.

3. Der Meßzyklus

(i) Prozedur zur Messung der Neutronenstreuung eines Adsorbatsystems

a) Eichmessung

Um die realtiven Empfindlichkeiten der einzelnen Detektorbänke festzustellen, um diese dann später in Form von Eichfaktoren in der Auswertung zu berücksichtigen, wurde möglichst vor jeder Meßperiode eine Eichmessung durchgeführt. Die Eichmessung besteht in der Messung der Streuung einer Vanadiumprobe mit den Standardprobenabmessungen. Vandium zeigt praktisch nur inkohärente Streuung und liefert daher nur vom Debye-Waller-Faktor und Selbstabsorption modulierte elastische Linien, die nach Berücksichtigung dieser Korrekturen zur Eichung herangezogen werden können.

b) Leermessung

Der nächste Schritt eines Meßzyklusses ist die Messung der Streuung der entgasten Probe, da der Meßeffect durch adsorbierte Schichten nur in der Differenz klar hervortritt. Diese Messung enthält auch die Beiträge des Kryostaten, daher ist es nicht nötig diese getrennt zu messen. Die Meßzeiten lagen bei 2-4 Tagen für inelastische Messungen und bei 1-2 h pro Temperatur für Beugungsmessungen.

c) Beladen der Probe, Messung mit Adsorbend

Ein wichtiger und eine gewisse Aufmerksamkeit erfordernder Schritt ist die Prozedur des Beladens mit den Adsorbentien (Benzol oder Toluol). Da die Messungen bei tiefen Temperaturen (meist zwischen 50 K und 200 K) durchgeführt wurden, dort aber die Dampfdrücke der Adsorbentien viel zu klein für einen effektiven Stofftransport sind, muß die Probe für das Beladen auf Raumtemperatur gebracht werden, dort ist ein schnelles Beladen möglich, ein Gleichgewicht stellt sich innerhalb von weniger als einer halben Stunde ein, wegen des kleinen Totvolumens der Proben befindet sich dann bereits das meiste der eingebrachten Adsorbendmenge auf der Oberfläche der Probe, der Druck über der Probe ist im Bereich von einigen mbar. Die Kontrolle der eingebrachten Menge findet wie bei der Messung der Adsorptionsisotherme durch Ablesen des Flüssigkeitsspiegels im Vorratsröhrchen aus Gas statt. Beim Abkühlen ist sorgfältig darauf zu achten, daß kein Teil des Probengefäßes wesentlich (ca. 5-10 K) kälter wird als das Graphitsubstrat, da sonst die Gefahr besteht, daß die Wand dann als Kryopumpe für das Adsorbend wirkt, außerdem ist auf eine gleichmäßige Temperatur innerhalb des Graphits zu achten, um einen gleichmäßigen Bedeckungsgrad der Oberfläche sicherzustellen. Diese Forderungen können durch Einsetzen der Probenzuleitungsrohrheizung und der Probenheizungen und geeignete Einstellung des Drucks des Austauschgases im Kryostaten erfüllt werden. Die Abkühlung von Raumtemperatur bis - 40°C wurde langsam (4-6 h) in (2-5 K) Schritten durchgeführt. Darunter sind die Dampfdrucke so, daß kein nennenswerter Stofftransport

in vernünftigen Zeiten mehr stattfindet. Danach wurde nach Erreichen der Zieltemperatur die Neutronenstreuung unter mit der Leermessung identischen Bedingungen durchgeführt.

c) Temperaturprogramm bei Beugungsmessungen

Die elektronische Ausstattung und das Betriebsprogramm /64,65/ des Spektrometers gestattet es die Proben-temperatur rechnergesteuert durchzufahren. Dabei wird für jeden Temperaturpunkt nicht mehr ein vollständiges Flugzeitspektrum sondern die Integrale über 4 frei wählbare Abschnitte des Flugzeitspektrums für jeden Temperaturpunkt abgespeichert. Bei den Beugungsmessungen mit den groben Chopper wurden die Bereiche so eingestellt, daß die elastische und quasi-elastische ($\Delta E < 3$ meV) Streuung von λ_0 Neutronen in einen Kanal, die Beiträge höherer Ordnung in die 3 anderen Kanäle fielen.

Das Temperaturprogramm wurde benutzt, um bei den Beugungsmessungen mit C_6D_6 und $C_6D_5-CD_3$ in 10 K (5 K) Schritten von 240 K auf 40 K zu fahren.

(ii) Tabelle aller Neutronenmessungen

In Tabelle 4 sind alle Neutronenmessungen an Systemen Graphit und Adsorbat aufgelistet, jede Messung beinhaltet eine zugehörige Leermessung. Die Kanalbreite war bei allen Messungen 15 (16) μs , die elastische Linie liegt etwa in der Mitte des Bereichs ($K_{el} = 240$), was einem Energiefenster von (-1 eV ... 3 meV) entspricht, bei negativen Energieüberträgen sind allerdings nur Anregungen mit Energien bis etwa 4 kT erfassbar.

Tab.: 4

Tabelle der Messungen

Filename	Adsorbend	Substrat	Bedeckung	Temperatur	Meßmodus	Bemerkungen
GRSTRU.B05	C_6D_6	Grafoil	0.5	40 K - 200 K	DIFF (TR)	Strukturbest. Benzol auf Graphit
GRSTRU.BEN	"	"	0.8	40 K - 240 K	"	
GRSTRU.B15	"	"	1.5	40 K - 200 K	"	
GRN100.BEN	C_6H_6	"	0.8	100 K	TOF	Dynamik Benzol auf Graphit
GRN200.BEN	"	"	"	200 K	"	
GRN300.BEN	"	"	"	300 K	"	
CBK030.BEN	"	Carbopack B	"	30 K	"	
CPK100.BEN	"	"	"	100 K	"	
CPK200.BEN	2	"	"	200 K	"	
CPK100.BP5	"	"	0.5	100 K	"	
CPK130.BP5	"	"	"	130 K	"	
CPK155.BP5	"	"	"	155 K	"	
CPK200.BP5	"	"	"	200 K	"	
CPK250.BP5	"	"	"	250 K	"	
GRSTR2.TOL	$C_6D_5-CD_3$	Grafoil	0.9	40 K - 240 K	DIFF (TR)	Struktur + (Dynamik) Toluol auf Gr.
GRA050.TOL	$C_6H_5-CH_3$	"	"	50 K	TOF	

In Tabelle 5 sind alle Messungen an den reinen Adsorbentien (Benzol, Toluol), die zu Vergleichszwecken herangezogen werden können, aufgeführt. Als Probe diente ein konzentrisches Al-Gefäß $\varnothing = 28$ mm mit 0.5 mm Spaltbreite, gefüllt mit der Probesubstanz (Benzol, Toluol). Die übrigen Meßbedingungen waren mit denen der Messungen aus Tab. 4 identisch.

Tab.: 5

Filename	Substanz	Temperatur
BENZOL.PUR	C_6H_6	100 K
BENZOL.LIQD	"	288 K
TOL050.PUR	$C_6H_5-CH_3$	50 K
TOLLIQ.RTE	"	288 K

4. Meßdatenverarbeitung

a) Beugungsmessung mit Temperaturren

In dieser Betriebsversion (vgl. II3c) wird vom Experiment-rechner zu jeder Temperatur das auf die Zählrate des direkt hinter dem Chopper befindlichen Monitors(M2) normierte und mit den Eichfaktoren aus einer vorangegangenen Vanadiummes-sung multiplizierte Integral über ein voreingestelltes Flugzeitfenster im Meßdatensatz abgespeichert. Die weitere Verarbeitung (IBM) beschränkt sich hier auf das Anbringen einer Absorptionskorrektur* gemäß (7):

$$Z_{\text{kor}}(\vartheta) = \gamma(\vartheta, \Sigma) Z(\vartheta) \quad (7)$$

$$\gamma(\vartheta, \Sigma)^{-1} = \frac{1}{F} \iint_{\Theta} e^{-\Sigma l_1 - \Sigma l_2(\vartheta)} dF$$

- Θ = Probenquerschnitt (hier Kreisscheibe) der Fläche F
- l_1 = Weg von Eintritt des Neutron bis zur Fläche dF
- $l_2(\vartheta)$ = Weg von dF bis zum Austritt aus der Probe
- Σ = Absorptionsquerschnitt

Σ wird aus dem Verhältnis der Zählraten der Monitore vor und hinter der Probe für die Leermessung und die Messung mit Adsorbens getrennt bestimmt. Das Integral wird numerisch durch Gaußintegration in Polarkoordinaten berechnet. Es kommt bei dieser Korrektur im Wesentlichen auf die Differenz $\Delta\gamma$ zwischen Leer- und Hauptmessung an, die durch Änderungen von Σ durch das Adsorbens hervorgerufen werden ($\Delta\Sigma$ ca. 1 % für deuterierte Adsorbentien, ca. 3 % - 10 % für wasserstoffhaltige Adsorbentien). Der Wert $R\Sigma$ liegt für Grafoilproben bei 0.5, für Carbopack bei ca. 0.8. Diese hohen Werte für $R\Sigma$ ergeben Strahlschwächungen bis zu 70 %. Da Kohlenstoff praktisch keine Neutronen absorbiert ($\sigma_{\text{abs}}^{\lambda=1.08\text{\AA}} = 0.0036$), muß die Strahlschwächung durch Streuprozesse verursacht werden. Der in dieser Hinsicht

*) Unter Absorption sind hier alle Prozesse zu verstehen, die Neutronen aus einem durch die Probe durchquerenden Strahl entfernen, z.B. Bragg Streuung etc.

dominierende Streuprozess ist die Braggsteuerung am 002 Reflex des Graphits⁺. Bei derartig großen Strahlschwächungen stellt sich die Frage nach der Beeinflussung der Meßergebnisse durch Mehrfachstreuungsprozesse. Solche Prozesse sind in der Tat vorhanden und beobachtbar, jedoch ist ihr verfälschender Einfluß auf die die Adsorbatstreuung widerspiegelnde Differenz glücklicherweise von untergeordneter Bedeutung. Diese auf den ersten Blick erstaunliche Tatsache wird im Anhang 3 erläutert. Mit der Bildung der Differenz der so aufbereiteten Haupt- und Leermessungen ist die Meßdatenverarbeitung als solche beendet. Der nächste Schritt ist der Vergleich der Daten mit Modellen und das Anfitten theoretischer Kurven, dies wird im Kapitel III näher erläutert.

b) Flugzeitmessungen

Im Flugzeitmodus speichert der Experimentrechner nur reine Zählraten ab und die Auswertung (IBM) ist etwas umfangreicher. Die folgenden Schritte wurden jeweils für Leer- und Hauptmessung getrennt ausgeführt.

1. Abziehen eines in einem vorher angegebenen Kanalfenster (typ. 450 - 500), wo kein Nutzsignal zu erwarten ist, ermittelten Untergrundes (für jeden Detektor einzeln).
2. Normieren auf die Monitor 2 Zählrate und multiplizieren mit der Wellenlängenabhängigkeit der Zählrohrnachweiswahrscheinlichkeit und den Eichfaktoren aus der Vanadiummessung.
3. Ermitteln der Selbstabsorption Σ und Anbringen der Korrektur (7). Hier ist es eigentlich erforderlich $\Sigma l_2(\nu)$ in (7) durch $\Sigma(\lambda) l_2(\nu)$ zu ersetzen*, da jedoch keine verlässlichen Meßwerte von $\Sigma(\nu)$ zugänglich waren und einer

⁺ Bei der verwendeten Einfallswellenlänge von $\lambda_0 = 4.78$ ist dies der einzige Graphitreflex der erreichbar ist, der Streuwinkel liegt bei 91° .

* Eine Reihenentwicklung, die dies bei Kenntnis von $\Sigma(\lambda)$ mit sehr geringem Rechenaufwand ermöglicht, ist in Anhang 1 angegeben.

der wichtigsten Aspekte dieser Korrektur die richtige Differenzbildung der elastischen Linien ist, wurde darauf verzichtet, für stark inelastische Streuung gilt die Korrektur dann nur näherungsweise.

So aufbereitet lassen sich Haupt- und Leermessung dann voneinander abziehen. Der Differenzdatensatz enthält das Signal des Adsorbates und steht jetzt zur graphischen Darstellung und Vergleich mit theoretischen Modellen zur Verfügung. Zusammenfassend ist also:

$$I^{Ads}(\tau, \vartheta_i) = f_i^{eich} \frac{w(\lambda(\tau))}{w(\lambda_0)} \left\{ \frac{1}{M_2} Z^H(\tau, \vartheta_i) \gamma(\vartheta_i, \Sigma^H) - \frac{1}{M_2} Z^L(\tau, \vartheta_i) \gamma(\vartheta_i, \Sigma^L) \right\}$$

f_i^{eich} : Eichfaktor des i-te Detektors
 M_2 : Monitor 2 Zählrate
 $w(\lambda)$: Zählrohrnachweiswahrscheinlichkeit

Da die inkohärente Streuung oft nur schwach winkelabhängig ist werden im Folgenden meist Daten gezeigt, die zur Verbesserung der Statistik durch Addition der Signale mehrerer Detektoren erhalten wurden.

c) Bemerkung zur Differenzbildung

An dieser Stelle seien noch einige Bemerkungen angebracht über die Berechtigung, die Differenzstreuung als Streuung des Adsorbats zu betrachten. Die kohärente Adsorbatstreuung (Beugungsuntersuchungen) ist mit kohärenter Streuung des Substrates interferenzfähig, daher ist die Änderung der Kleinwinkelstreuung und die Differenz an den Stellen der Bragg-Reflexe (hier 002) nicht einfach die Streuung des Adsorbates, sondern enthält Interferenzterme, denen man im Fall der Graphit Bragg-Reflexe im Prinzip Informationen über die relative Lage Adsorbatschicht-Substratgitter entnehmen kann*). D.h. an Stellen an denen das Substrat kohärente Streuamplituden hat, ist im Beugungsbild mit Interferenztermen zu rechnen.

*) In der Praxis wird dies durch Unsicherheiten in den Selbstabsorptionskorrekturfaktoren sehr erschwert.

Die inkohärente Streuung ist per Definitionen nicht interferenzfähig, dort hat man also keine derartige Einschränkung, jedoch ist ggf. mit Einflüssen der Dynamik des Substrates auf die Dynamik der Ad-Schicht und umgekehrt zu rechnen, die sich dann natürlich in der inelastischen Streuung niederschlagen. Dieser Punkt wird in IV.3.iv noch näher diskutiert. Während die sich in der inkohärenten Streuung widerspiegelnde Dynamik der Adschicht einschließlich aller Einflüsse durch Kopplungen mit dem Substratgitter letztlich einen Gegenstand der Untersuchung darstellt, und die Kopplung ggf. nur eine größere Komplexität theoretischer Beschreibungsversuche verlangt, stellt die eventuell induzierte Änderung der Dynamik des Substrats*) - d.h. dessen inelastischer (kohärenter) Streuung - ein systematisches Problem der Differenzbildung dar, da in der Differenz dann auch die nicht erwünschte Differenz der inelastischen Substratstreuung mit und ohne Adschicht auftritt. Glücklicherweise ist dieser Effekt weitgehend vernachlässigbar (vgl. IV.2.iv und Anhang 2).

*) Das System Ad-Schicht - Substrat ist natürlich nur ein dynamisches System, die oben angesprochene "Dynamik" der Teilsysteme meint immer die in der Streuung der jeweils angesprochenen Kerne wiedergespielte Korrelationsfunktion dieser Kerne.

III. Neutronenbeugung

1. Beugung an einem Pulver aus 2D Kristallen

(i) Strukturfaktoren eines idealen 2D Kristalles

Die kohärente Streuamplitude eines idealen 2D Kristalls berechnet sich im Rahmen der im Folgenden anwendbaren kinematischen Beugungstheorie wie folgt /66/:

$$\begin{aligned}
 A_s(\vec{Q}) &= \sum_{\vec{h}_{\parallel}} e^{i\vec{Q}_{\parallel} \cdot \vec{A} \cdot \vec{a}_{\parallel}} \sum_{\mathbf{r}} b_{\mathbf{r}} \frac{1}{V_z} \int_{V_z} d^3\vec{x} \rho_{\mathbf{r}}(\vec{x}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{x}} \\
 &= \sum_{\vec{h}_{\parallel}} N \delta_{\vec{Q}_{\parallel}, 2\pi \vec{A}^{-1} \vec{h}_{\parallel}} F(\vec{Q}) \\
 F(\vec{Q}) &= \sum_{\mathbf{r}} b_{\mathbf{r}} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{x}_{\mathbf{r}}} e^{-W_{\mathbf{r}}} \quad (1)
 \end{aligned}$$

wobei der Index $\parallel$ die Projektion auf die Kristallebene andeutet;

$\vec{A}$ die 2x2 Matrix aus den 2D Gittervektoren;

$b_{\mathbf{r}}$ die Streulänge des $\mathbf{r}$ -ten Atoms einer Basiszelle;

$\rho_{\mathbf{r}}$ dessen Kerndichteverteilung und V_z das Zellvolumen ist.

$F(\vec{Q})$ ist der Strukturfaktor, $W_{\mathbf{r}}$ der Debye-Waller Faktor⁺.

Die Intensität $|A_s(Q)|^2$ im reziproken Gitter besteht also aus einem 2-dimensionalen Gitter von parallel zur Kristall-

⁺ Für unendlich ausgedehnte echte 2D Kristalle mit echten akustischen Moden hat $W_{\mathbf{r}}$ eine log-Divergenz, d.h. es existiert keine echte Fernordnung, die Divergenz ist jedoch so schwach, daß ein 2D Kristall der Größe des bekannten Universums (10^{10} Lichtjahre) immer noch ein $\sqrt{2425} \leq 10 \text{ \AA}$ hat /67/. Für Mikrokristalle endlicher Größe ist diese Divergenz von geringer Bedeutung.

ebene deltafunktionsartigen* "Bragg Stäben", die senkrecht auf der Kristallebene stehen und diese an den Punkten $2\pi \vec{A}^{-1} \vec{h}_{\parallel}$ des 2D reziproken Gitters durchstoßen, das Ganze ist mit dem Strukturfaktor $|F(\vec{Q})|^2$ moduliert. Für Molekulkristalle besteht die Basiszelle aus allen Atomen mindestens eines Moleküls. $F(\vec{Q})$ ist daher in diesen Fällen meist eine relativ stark strukturierte Funktion.

(ii) Strukturfaktor eines realen 2D-Kristalls

Die Adsorbatschichten auf den hier verwendeten Graphitsubstraten sind weit davon entfernt unendliche ungestörte Ausdehnung zu haben. Die mittlere Größe zusammenhängend kristalliner Bereiche liegt bei $10^2 \text{ \AA}$. Im Folgenden sei daher der Einfluß einer endlichen Kristallgröße auf die Intensitätsverteilung $|A_s(\vec{Q})|^2$ im reziproken Raum näher betrachtet. Nach elementaren Rechenregeln für Fouriertransformationen ist $A_s(\vec{Q})$ mit der Fouriertransformation der Begrenzungsfunktion des Kristalls (1 innerhalb des Bereichs, 0 außerhalb) zu falten, d.h. die Bragg-Stäbe bekommen eine endliche Ausdehnung, die "Dicke" ist $\sim 1/L$, wobei L die typische Ausdehnung der Kristalle ist. Eine brauchbare Näherungsformel für die über verschiedene Kristallitgrößen und Formen gemittelte Intensitätsverteilung eines Bragg Stabes ist /68/:

$$I_{hk}(\vec{Q}) = N^2 \exp \left\{ - \left[L (\vec{Q}_{hk} - \vec{Q}_{\parallel}) / 2\sqrt{\pi} \right]^2 \right\} \quad (2)$$

wobei $\vec{Q}_{hk}$ ein Punkt des 2D reziproken Gitters,
 $\vec{Q}_{\parallel}$ der Impulsübertrag parallel zur Gitterebene,
 N die Anzahl der Streuer (Basiszellen) und
 L die Größe der kohärenten Bereiche ist.

* Beim Gebrauch von Deltafunktionen in diesem Zusammenhang ist Vorsicht geboten (besser: $\lim_{N \rightarrow \infty} (\sin Nx / \sin x)$), hier sei nur bemerkt, daß die integrierte Intensität über einen Braggreflex $\sim N$, die maximale Intensität $\sim N^2$ ist.

Somit liefert die Intensitätsverteilung über den Querschnitt eines Bragg-Stabes Informationen über die Korrelationslänge L des Gitters.

(iii) Die Pulvermittlung

Das Problem der Streuung isotrop verteilter mikrokristalliner Schichtkristalle wurde erstmals von Warren /68/ behandelt, in /68/ wird eine als Warrens Linienform bekannte und vielfach benutzte /23/ Formel angegeben. Durch Verwendung moderner Hochgeschwindigkeitsrechner ist es jedoch inzwischen möglich diese Linienform ohne die dort benutzte Näherung zu berechnen, außerdem muß für Grafoil noch der Effekt der nicht isotropen Verteilung berücksichtigt werden. Das allgemeine Problem läßt sich wie folgt formulieren, die Intensität im reziproken Raum erhält man durch Mittelung der Intensitäten einzelner Kristallite über deren Richtungsverteilung:

$$\hat{I}(\vec{Q}) = \frac{\int W(\vec{\alpha}) I(\vec{D}^{-1}(\vec{\alpha}) \cdot \vec{Q}) \mu(\vec{\alpha}) d^3\vec{\alpha}}{\int W(\vec{\alpha}) \mu(\vec{\alpha}) d^3\vec{\alpha}} \quad (3)$$

wobei $\vec{\alpha}$ die Drehungen $\vec{D}(\vec{\alpha})$ der Kristallite parameterisiert, $W(\vec{\alpha})$ die Richtungsverteilung und $\mu(\vec{\alpha})$ ein geeignetes Integralmaß ist. Ein Detektor ist nun entsprechend seiner Ausdehnung und Stellung im realen Raum in einem bestimmten Gebiet des reziproken Raumes empfindlich, dessen Ausdehnung die Q-Auflösung des Instrumentes ergibt; dies sei durch die Funktion $\eta(Q)$ beschrieben. Dann gilt für die Zählrate des Detektors:

$$Z_i = \int d^3\vec{Q} \eta_i(\vec{Q}) \hat{I}(\vec{Q}) \quad (4)$$

Die Formeln (3) und (4) formulieren einen direkten und exakten Weg, aber extrem aufwendigen und daher in dieser Form unpraktikablen Weg zur Lösung des Problems.

Im Folgenden wird eine praktikablere Variante angegeben, die zusätzlich den Vorteil besitzt ein anschauliches Verständnis der Ergebnisse zu ermöglichen.

Da für die kleinen Kristallite wie sie bei den hier zu behandelnden Problemen vorliegen keine δ -artigen Strukturen, sondern eher gegenüber den detektierenden Elementen im reziproken Raum ausgedehnten Intensitätsverteilungen $I(\vec{Q})$ resultieren, kann man von quasi punktförmigen detektierenden Volumina ausgehen und reale Detektoren durch Summation (Integration) über mehrere solcher Elemente darstellen, das entspricht dann etwa Formel (4). Weiterhin kann man sich in das Koordinatensystem eines Kristalliten begeben und diesen gemäß der Winkelverteilung $w(\theta)$ der Ebennormalen im Grafoil drehen, der Ort des detektierenden Volumenelementes wandert auf der Oberfläche einer Kugel mit dem Radius $Q = 2 k_0 \sin^{1/2}$, für isotropes w ergibt sich eine homogen mit der Dichte $\sim 1/Q^2$ belegte Kugelschale als empfindliches Volumen, für nichtisotropes w ist diese Kugelschale noch durch eine Gewichtsfunktion moduliert, für Grafoil (vgl. II.1.i) mit der Vorzugsrichtung parallel zur Streuebene hängt diese Gewichtsfunktion nur noch vom Polarwinkel θ ab.

$$I_j \Delta^3 \vec{Q}_j \sim \frac{1}{Q_j^2} \iint_S I(\vec{Q}) g(\theta) d\theta \cdot \Delta^3 \vec{Q}_j \quad (5)$$

$$I_i \sim \sum_{j=1}^N I_j \eta_j \Delta^3 \vec{Q}_j$$

S = Oberfläche einer Kugel mit Radius Q_j um den Ursprung,
 i numeriert die Detektoren, j die Elemente in die der Detektor für die Berechnung zerlegt wird.

Für eine Verteilung $w(\theta)$ der Flächennormalen, die wie für Grafoil bei $\theta = 0$ maximal ist, hat $g(\theta)$ bei $\theta = \pi/2$ ein Maximum, der Zusammenhang der beiden Funktionen

$$g(\theta - \pi/2) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} w(\arccos(\cos \theta \cos \psi)) d\psi \quad (6a)$$

geht aus Abb. 8 hervor.

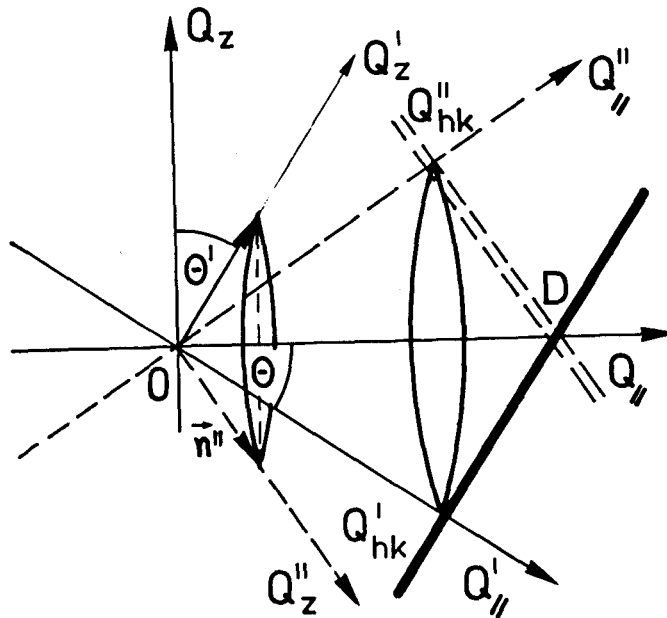


Abb.: 8

Zur Erläuterung der Formel (6). Q_z und $Q_{||}$ bezeichnen die z-Achse und eine in der Streuebene liegende Achse in dem zum Spektrometer gehörigen reziproken Raum. Q'_z und $Q'_||$ sind die z-Achse und eine auf einen Braggstab deutende Achse des zu einem Kristallit gehörigen reziproken Raum bzgl. dessen Koordinatensystem. Der Punkt D bezeichnet das detektierende Volumenelement in $(Q'_z, Q'_||)$. Dieser Punkt "sieht" in dem hier gezeichneten Fall ein Stück aus dem Braggstab in $(Q_z, Q_{||})$. Fragt man nun nach allen Kristalliten, die mit demselben Punkt in ihrem reziproken Raum den Raum $(Q_z, Q_{||})$ in D schneiden und deren relativer Häufigkeit, so ist aus der obigen Abb. erkennbar, daß hierzu alle Kristallite beitragen deren reziproke Räume aus $(Q'_z, Q'_||)$ durch Drehung um die Achse $\overline{OD}$ hervorgehen. Diese werden durch den großen Konus $\langle O, Q'_{hk}, Q''_{hk} \rangle$, wobei $(Q'_z, Q'_||)$ einem um 180° um $\overline{OD}$ gedrehten Kristallit entspricht, angedeutet. Die relative Häufigkeit wird durch die Winkelverteilung der Flächennormalen $w(\theta)$ in Grafoil gegeben. Die Normalen $\vec{n}$ liegen auf den kleinen Konus $\langle O, \vec{n}', \vec{n}'' \rangle$, ihr Winkel zur polaren Achse Q_z ist $\theta' = \arccos(\cos \theta \cos \psi)$ wobei ψ die Rotation um $\overline{OD}$ parametrisiert. Damit wird der Ursprung der Formel (6) deutlich.

Mangels genauerer Kenntnisse bietet sich als Annahme für $w(\theta)$ die Form /24/

$$W(\theta) = A + B \exp(-\theta^2/\sigma^2) \quad (6b)$$

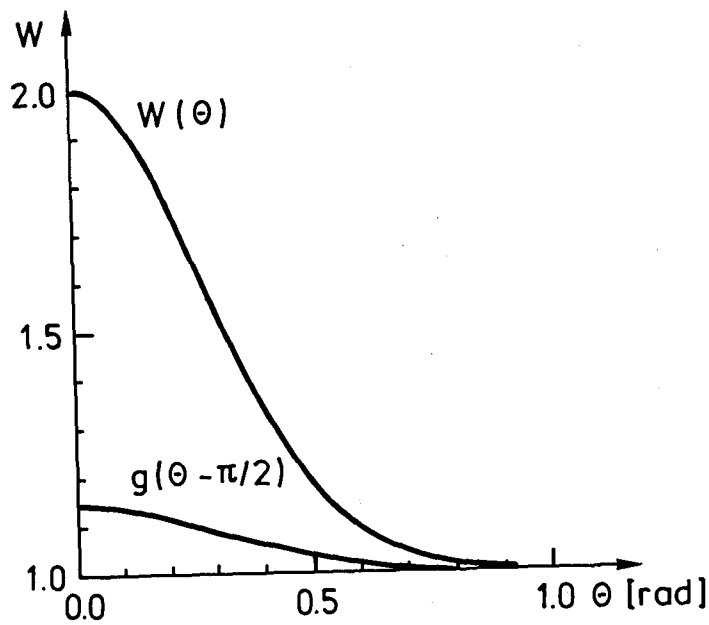
an, die funktionale Form von $g(\theta - \pi/2)$ ist dann sehr ähnlich, nur die Parameter sind geändert, der isotrope Anteil tritt relativ stärker in Erscheinung, die Breite ist von vergleichbarer Größenordnung, ein Beispiel ist in Abb. 9 dargestellt. Daher, und weil es keine a priori Rechtfertigung für den Ansatz (6b) gibt, wurde im Folgenden gleich die Funktion $g(\theta - \pi/2)$ durch den Ansatz (6b) beschrieben, das entspricht auch eher dem Gebrauch von g in /24/, dieser Arbeit wurden auch Startwerte für die Parameter entnommen. Die endgültigen Parameter, die allem Folgenden zu Grunde liegen sind:

$$B/A = 1.3 \quad \sigma = 0.23 \quad (7)$$

Dies wurde durch Fitläufe für eine Anzahl von C_6D_6 -Daten erhalten, wobei unter anderem B/A und σ freie Parameter waren.

(iv) Die charakteristische Linienform der 2D Pulverreflexe und ihr Informationsgehalt

Die Abb. 10 zeigt nun wie die typische Linienform, wie sie mit für die in dieser Arbeit behandelten Probleme repräsentativen Parametern durch numerische Integration der Formel (5) gewonnen wurde. Abb. 11 macht anschaulich, wie die typische Sägezahnform des Reflexes zustande kommt, und welche Informationen in den einzelnen Teilen der Linie enthalten sind; für $|\vec{Q}|$ wesentlich kleiner als Q_1 d.h. für $|\vec{Q}| \ll Q_1$ ergibt sich keine Überlappung intensiver Zonen des Braggstabes mit der "Detektorkugel" d.h. kein Signal. In der Gegend von $|\vec{Q}| \approx Q_1$ ergibt sich ein steiler Anstieg der Intensität, da gleich ein großer Bereich der Kugel den Braggstab schneidet ($|\vec{Q}| \approx Q_1$), wegen der Ausdehnung des Braggstabes $\sim 1/L$ enthält dieser Anstieg Informationen über die Größe der kohärenten Bereiche L . Für größere



$$W(\theta) = 1 + e^{-(\theta/0.5)^2}$$

$$g(\theta - \pi/2) = 1/2\pi \int_0^{2\pi} W(\arccos(\cos \theta \cos \psi)) d\psi$$

Abb.: 9

Vergleich der Winkelverteilung $W(\theta)$ der Normalen der Kristallitflächen mit der daraus berechneten modifizierten Winkelverteilung g , die die Häufigkeit angibt mit der Streuvektoren mit einem entsprechenden Polarwinkel relativ zur Kristallitnormalen in einer speziellen Streusituation vorkommen. Man beachte den unterdrückten Nullpunkt und die Änderung im Verhältnis winkelabhängiger/winkelunabhängiger Anteil. Die Breite des winkelabhängigen Teils ist bei beiden Funktionen praktisch gleich.

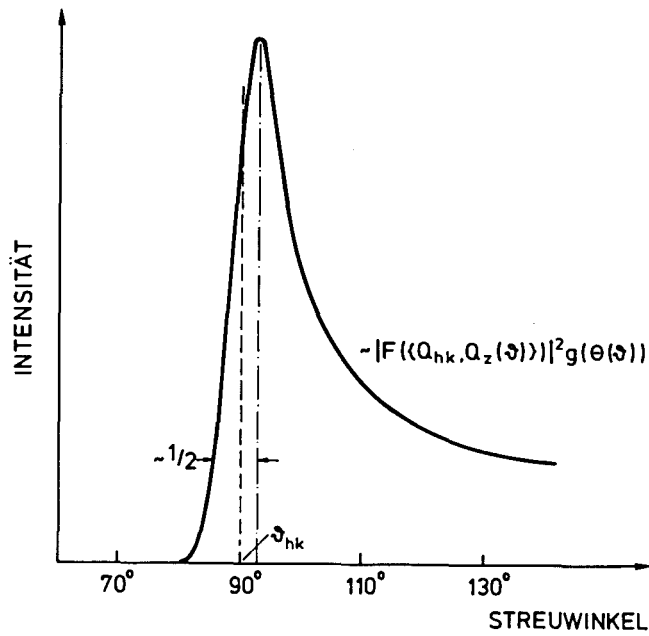


Abb.: 10

Typische Linienform eines 2D-Pulver Braggreflexes. Die Steilheit der ansteigenden Flanke enthält Informationen über die "Dicke" des Braggstabes, d.h. Länge der kohärenten Bereiche, der abfallende Teil hängt vom Strukturfaktor und der Winkelverteilung der Kristallite ab. Zu beachten ist auch, daß das Maximum dieser Linienform nicht exakt mit dem theoretischen Ort des Braggreflexes ϑ_{hk} zusammenfällt.

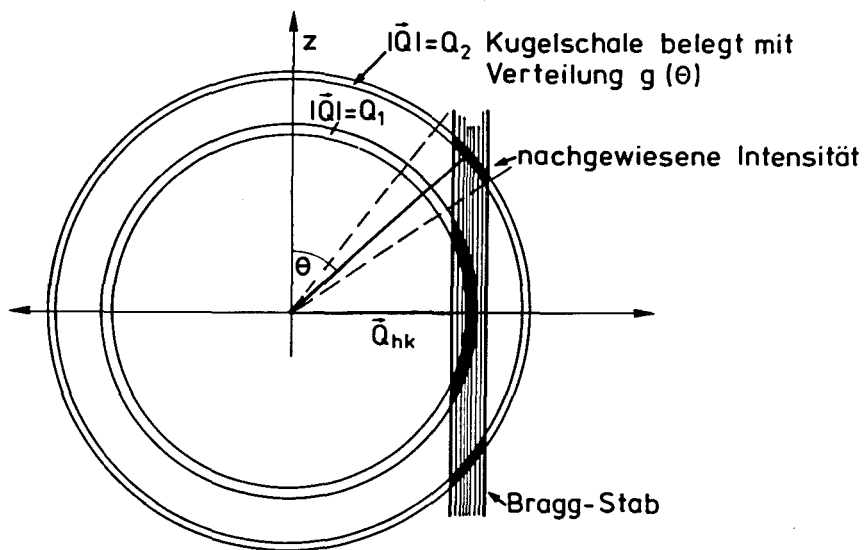


Abb.: 11

Streuwinkel ϑ , ($\leq |\vec{Q}| = Q_2$), sinkt die Intensität langsam wieder ab, da 1.) die Schnittfläche kleiner wird und 2.) $g(\theta)$ kleiner wird, außerdem enthält dieser abfallende Ast der Linie noch Informationen über die Q_z -Abhängigkeit des Struktur factors entlang des Braggstabes, leider sind diese mit dem nicht sehr genau bekannten $g(\theta)$ moduliert.

2. Beugungsspektren von Benzol auf Grafoil

(i) Meßdaten

Für die Strukturbestimmung des Systems Benzol auf Grafoil wurden 2 Arten von Meßdaten herangezogen. In erster Linie Beugungsspektren von C_6D_6 auf Grafoil im Temperaturbereich 40 K - 240 K, die im Beugungsmodus des Spektrometers mit dem groben Chopper und "Temperaturren" gewonnen wurden. Die Temperatur wurde in 10 K Schritten von 240 K auf 40 K erniedrigt. Zusätzliche Informationen konnten dann noch durch Auswertung der integralen elastischen Intensitäten der Flugzeitmessungen mit C_6H_6 auf Grafoil gewonnen werden.

Der Temperaturren zeigt für einen Bedeckungsgrad θ von 0.8 BET Monolagen eine starke Änderung im Beugungsbild zwischen 140 K und 150 K, zwischen 40 K und 140 K bzw. 150 K und 240 K bleiben die Beugungsspektren praktisch ungeändert. Die Abb. 12 zeigt die Daten der Hochtemperaturphase von C_6D_6 auf Grafoil, zur Verbesserung der Statistik wurden alle zwischen 150 K und 240 K gewonnenen Spektren zusammengefaßt.

In Abb. 13 sind die entsprechenden Daten der Tieftemperaturphase dargestellt (Zusammenfassung der Spektren für $40\text{ K} \leq T \leq 140\text{ K}$).

In der Tieftemperaturphase erkennt man 3 Bragg-Reflexe mit der in III.1.(iv) diskutierten charakteristischen sägezahnförmigen Linienform. Die Größe der kohärenten Bereiche liegt hier bei etwa $L = 110\text{ Å}$. Der (21) Reflex liegt leider in

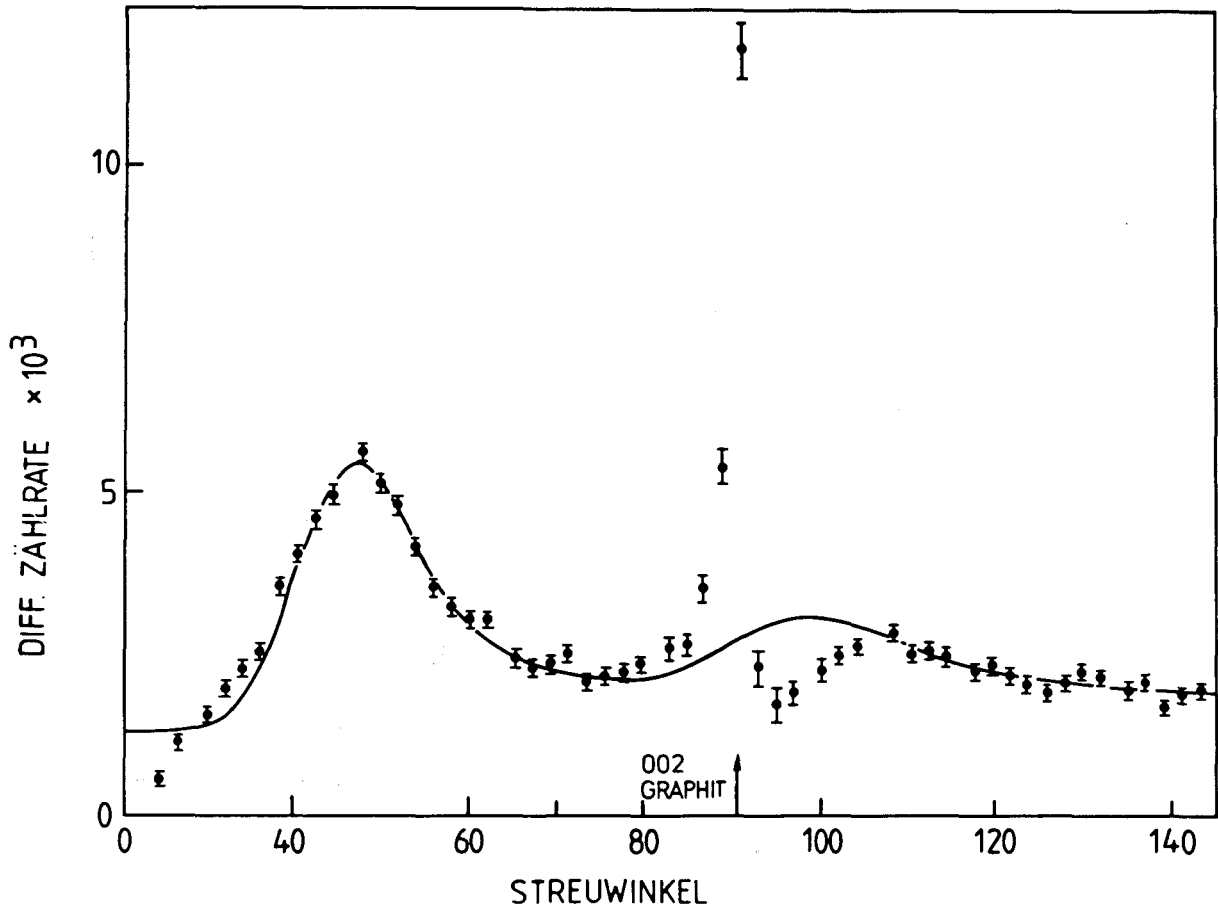


Abb.: 12

Beugungsspektrum von Benzol (C_6D_6) auf Grafoil in der Hochtemperaturphase. Zur Verbesserung der Statistik wurden alle Temperaturpunkte zwischen 150 K und 240 K zusammengefaßt, die Berechtigung dafür läßt sich Abb. 15 entnehmen. In der Umgebung des 002 Graphit-Reflexes wird die Differenz durch Interferenzeffekte der Schicht mit dem Reflex beeinflusst, das Auftreten des 002 Reflexes und der Intensitätseinbruch bei $\psi = 95^\circ$ läßt sich dadurch unter Annahme eines mittleren Schichtabstandes von etwa $3.6 \text{ \AA}$ erhalten.

einem Winkelbereich, der noch von Interferenzeffekten am 002 Graphitreflex beeinflusst wird, und ist daher nur ungenau auszumachen.

Die Daten in Abb. 12 zeigen eine drastisch verbreiterte Linie etwa an der Stelle des ersten Reflexes in Abb. 13, weitere Reflexe sind nur andeutungsweise zu erkennen. Die Korrelations-

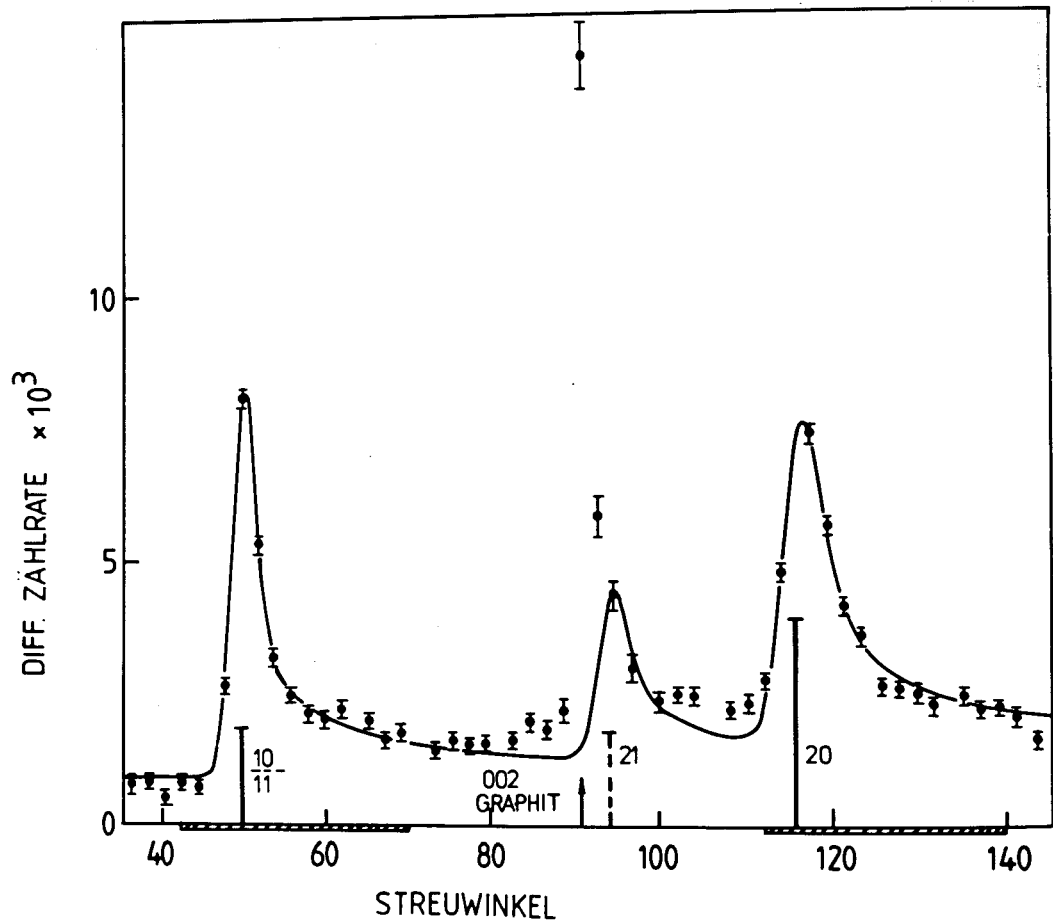


Abb.: 13

Beugungsspektrum von Benzol in der Tieftemperaturphase ($40 \text{ K} \leq T \leq 140 \text{ K}$). Die durchgezogene Linie stellt ein theoretisches Beugungsspektrum für die in III.3. vorgeschlagene Struktur dar.

länge liegt hier bei $L = 22 \text{ \AA}$. Der 002 Graphitreflex erscheint insbesondere in der Tieftemperaturphase verstärkt, was auf einen Adschichtabstand in der Größenordnung des Abstandes der Graphitschichten schließen läßt, eine genauere (quantitative) Analyse dieses Effektes erscheint jedoch wegen der Unsicherheiten in der Absorptionskorrektur nicht sinnvoll.

Abb. 14 zeigt schließlich noch das durch Integration der Elastischen Linien ($\Delta E \pm 0.2 \text{ meV}$) einer Flugzeitmessung gewonnene Beugungsbild von C_6H_6 auf Grafoil bei einer Temperatur von 100 K. Man erkennt, daß hier auf Grund des durch die Streulängenänderung ($6.67 \text{ fm} : - 3.74 \text{ fm}$) stark geänderten

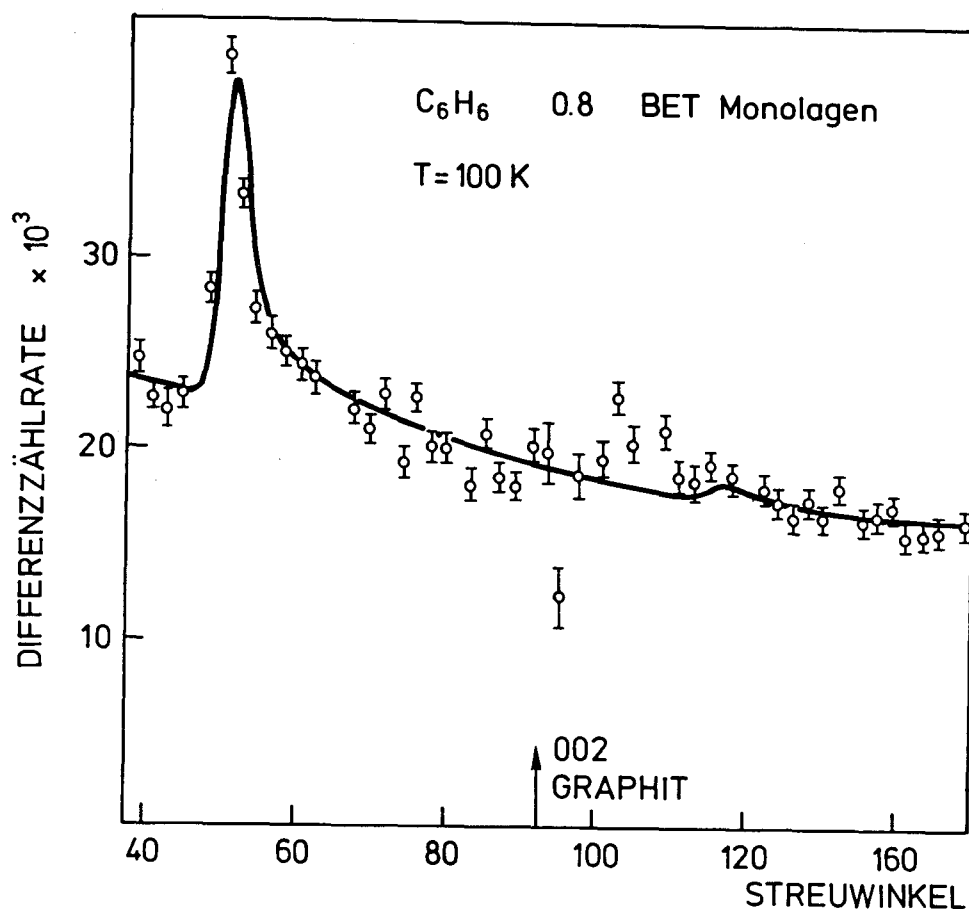


Abb.: 14

Beugungsspektrum

gewonnen durch Integration über die elastischen Linien einer Flugzeitmessung an C_6H_6 auf Grafoil bei $T = 100\text{ K}$. Die durchgezogene Linie entspricht einem theoretischen Beugungsspektrum für die Struktur aus (III.3) unter Berücksichtigung eines inkohärenten Anteils an der Streuintensität. Die Streulängenänderung durch die Substitution $D \rightarrow H$ äußert sich in einer drastischen Änderung der kohärenten Streuung. Außerdem werden die Interferenzterme am 002 Reflex klein verglichen mit denen bei C_6D_6 und die in der Region des 002 Reflexes zu beobachtenden Unstimmigkeiten (Zusatzintensität bei $\sim 100^\circ$) dürften vermutlich auf systematische Fehler bei der Differenzbildung zurückzuführen sein, insbesondere nicht völlig exakte Adsorptionskorrekturfaktoren und Effekte, die mit der Änderung der Kleinwinkelstreuung an 002 Bragg gestreuten Neutronen (bzw. umgekehrt) zusammenhängen.

Strukturfaktors $F(\vec{Q})$ nur noch der erste Reflex mit beobachtbarer Intensität auftritt, außerdem ist ein hoher, langsam veränderlicher Untergrund auf Grund der inkohärenten elastischen Streuung des Wasserstoffs vorhanden.

Die durchgezogenen Linien durch die Meßpunkte in den Abb. 12-14 entsprechen einer in III.3. näher erläuterten Modellrechnung.

Die Beugungsmessungen an C_6D_6 wurden mit 3 verschiedenen Bedeckungsgraden $\theta = 0.5, 0.8, 1.5$ BET Monolagen durchgeführt. Die Beugungsbilder der Tieftemperaturphase unterscheiden sich qualitativ nur durch bei $\theta = 1.5$ zusätzlich auftretende 3D Braggreflexe, die festem 3D Benzol zugeordnet werden können. In der Hochtemperaturphase beobachtet man eine Bedeckungsgradabhängigkeit der Peakpositionen (vgl. 3 III.2.ii) und bei $\theta = 1.5$ dieselben zusätzlichen 3D Braggreflexe wie in der Tieftemperaturphase. (Der Schmelzpunkt von festen 3-dimensionalen Benzol liegt bei $5.5^\circ C$ für C_6H_6 !)

(ii) Temperatur- und Bedeckungsgradabhängigkeit der Anpassungsparameter für die Beugungslinie

Wie in III.1. dargelegt, enthält die Linienform der Braggreflexe Informationen über die Korrelationslänge L , die Lage⁺ gibt Aufschluß über die Gitterkonstante bzw. den Abstand der Moleküle in der Schicht, die Intensitäten und ggf. der abfallende Ast über den Strukturfaktor $F(\vec{Q})$.

Es wurde daher das Beugungsbild für jeden einzelnen Temperaturpunkt der C_6D_6 Messungen unter Berücksichtigung der Daten aus den in Abb. 13 straffiert gekennzeichneten Winkelbereichen (1. und 3. Reflex) mit der in III.1. angegebenen Linienform gefittet.

⁺ Man beachte, daß wie in Abb. 10 dargestellt die theoretische Lage eines Braggreflexes ν_{hk} nicht exakt mit dem Maximum der 2D Beugungslinie zusammenfällt.

Die freien Parameter waren L , ν_1 , I_1 , ν_3 , I_3 , und ein von ν unabhängiger Untergrund, für die Lage und Intensität des mittleren Braggreflexes ν_2 , I_2 wurden dabei angemessene Schätzwerte eingesetzt.

In Abb. 15 sind die Fitergebnisse für die Größe der kohärenten Bereiche L in Abhängigkeit von der Proben temperatur für die drei verschiedenen Bedeckungsgrade dargestellt, die durchgezogene Linien stellen nur eine optische Hilfe dar.

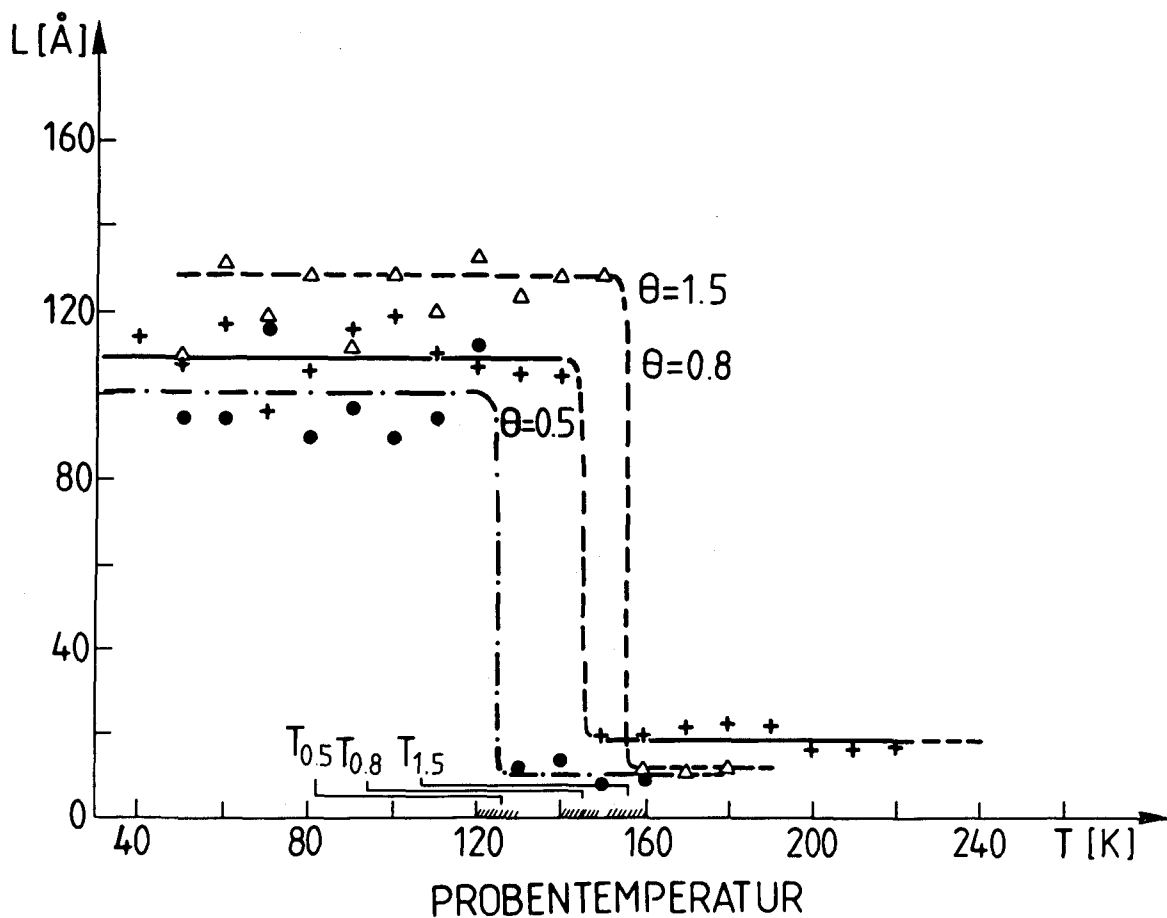


Abb.: 15

Temperaturabhängigkeit der Größe der kohärenten Bereiche für C_6D_6 auf Grafoil für 3 verschiedene Bedeckungsgrade .

Der Wert von L liegt in der Tieftemperaturphase bei etwa $110 \text{ \AA}$, wobei L mit zunehmendem Bedeckungsgrad ansteigt. Dieser Wert von L ist typisch für das verwendete Substrat, Grafoil, und spiegelt dessen Oberflächenbeschaffenheit wieder, ähnliche Werte werden auch wiederholt in der Literatur angegeben [23, 69, 29]. Bei einer mit θ etwas ansteigenden Übergangstemperatur im Bereich von 140 K fällt L dann plötzlich auf Werte unter $20 \text{ \AA}$, dieses L ist nun als durch die Physik der Adsicht gegebene Korrelationslänge anzusehen.

Der Übergang findet innerhalb des hier verwendeten Temperaturschrittes von $T = 10 \text{ K}$ ohne vorherige Ankündigung völlig abrupt statt.

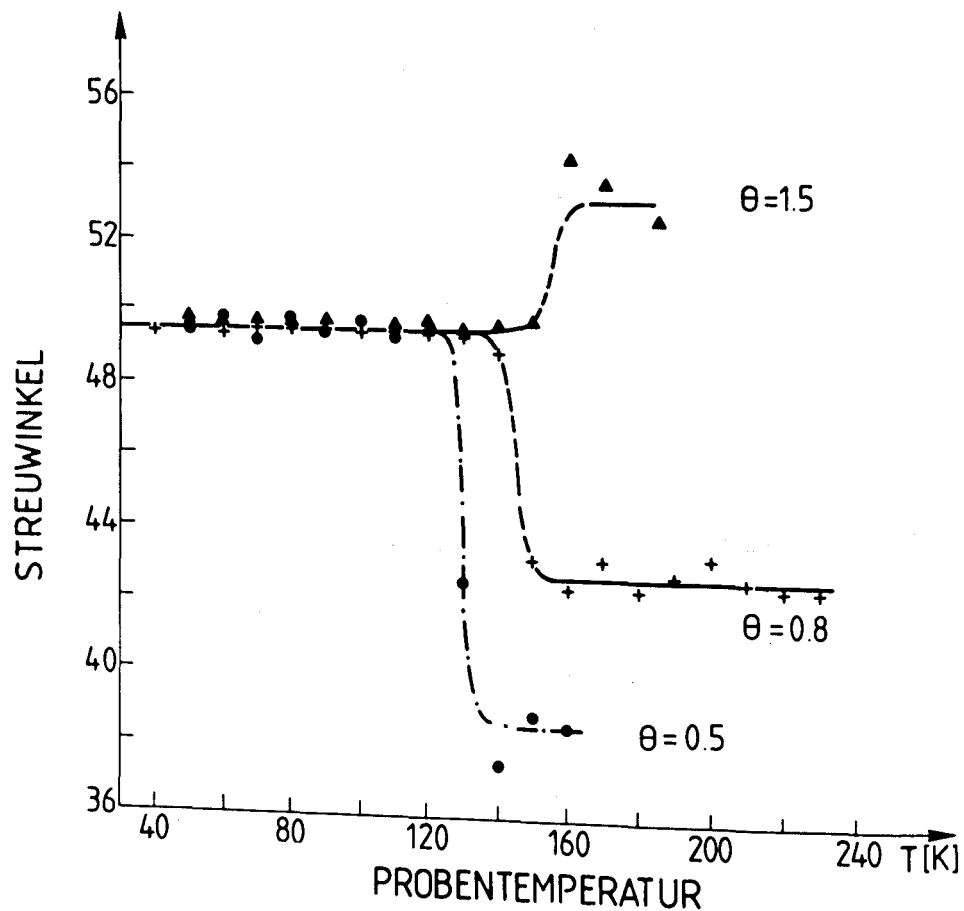


Abb.: 16

Position $\sqrt{l}_{10}$ des ersten Braggreflexes (Strukturpeaks) in Abhängigkeit von Temperatur und Bedeckungsgrad (θ).

Die Fitergebnisse für die Lage (= Lage des theoretischen Braggreflexes) des ersten Peaks können der Abb. 16 entnommen werden. Besonders auffällig ist die völlige Unabhängigkeit dieser Größe von Temperatur und Bedeckungsgrad in der Tieftemperaturphase, dies findet sich auch in Abb. 17, wo die entsprechenden Daten für den dritten Reflex geplottet sind, dort ist die Aussage sogar noch stärker, da die Empfindlichkeit von ν_{hk} auf kleine Gitterparameteränderungen bei großen Streuwinkeln viel größer ist als bei Kleinen.

In der Hochtemperaturphase ist nur noch ein Strukturpeak ausgeprägt zu beobachten, dessen Position ist wie man Abb. 16

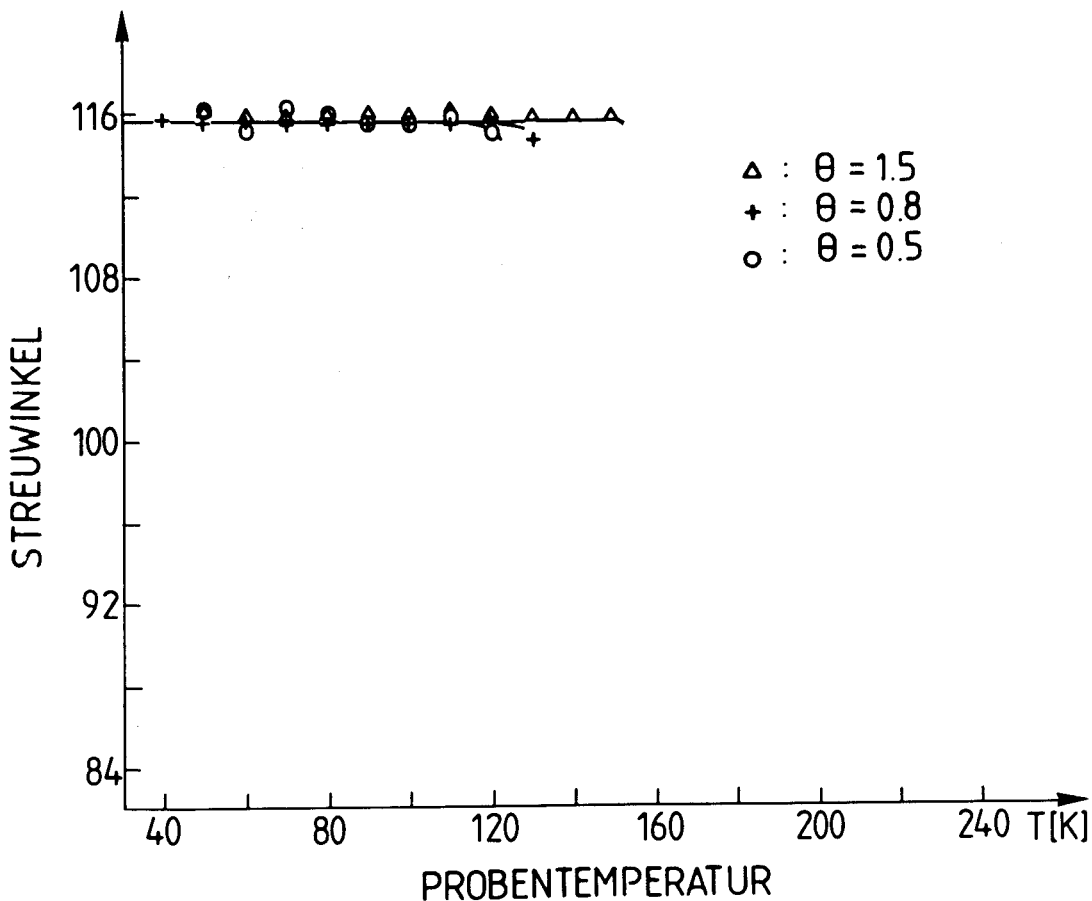


Abb.: 24

Größe der kohärenten Bereiche L einer $C_6D_5-CD_3$ Schicht ($\theta = 0.9$) auf Grafoil in Abhängigkeit von der Temperatur.

entnimmt, nun sehr wohl bedeckungsgradabhängig, der mittlere Abstand der Moleküle nimmt mit steigendem Bedeckungsgrad ab. Entsprechende Daten für die Hochtemperaturphase in Abb. 17 konnten mangels eines entsprechenden beobachtbaren Strukturpeaks nicht gewonnen werden.

Der erste Strukturpeak läßt sich wie Abb. 18 verdeutlicht noch sehr gut mit der in III.1. erläuterten Linienform wiedergeben, die Sägezahngestalt ist allerdings wegen der kleinen Werte für $L \geq 20 \text{ \AA}$ kaum noch erkennbar. Diese Abb. illustriert die oben gemachten Aussagen über die Hochtemperaturphase noch einmal, in den Daten für $\theta = 1.5$ ist übrigens einer der oben erwähnten Braggreflexe von festem 3D C_6D_6 zu sehen.

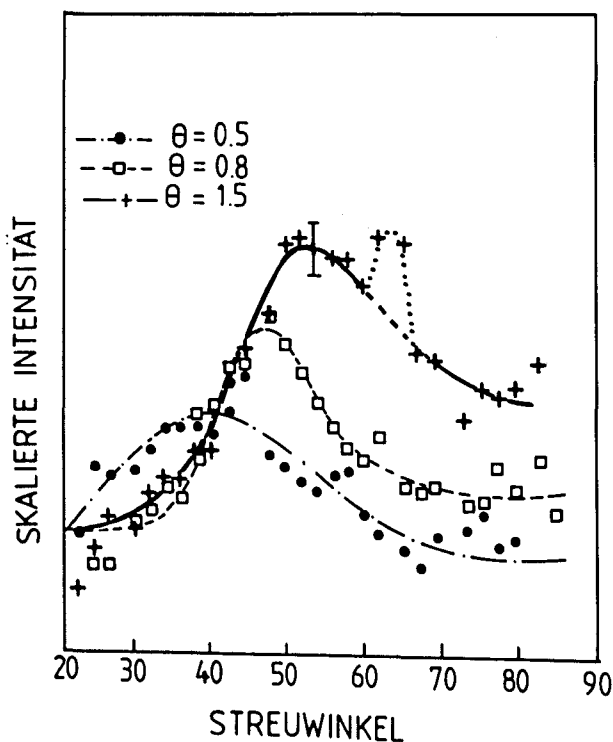


Abb.: 18

Strukturpeaks der Hochtemperaturphase von C_6D_6 auf Grafoil für 3 verschiedene Bedeckungsgrade. Bei $\theta = 1.5$ BET-Monolagen erscheint bei 63° ein zusätzlicher breiter Reflex, der mikrokristallinen festen C_6D_6 zuzuordnen ist.

(iii) Erste Schlußfolgerungen

Ein besonders auffälliges Merkmal der Tieftemperaturphase ist deren extreme Konstanz der Reflexpositionen. Innerhalb der Meßgenauigkeit (Reproduzierbarkeitsgenauigkeit) sind die Lagen

des ersten und dritten Reflexes sowohl temperatur- als auch bedeckungsgradunabhängig. Diese Tatsache läßt auf eine epitaxiale Schichtstruktur schließen, deren Gitterkonstanten von der Unterlage festgelegt werden. In der Tat sind die absoluten Werte der Streuwinkel so, daß sie den theoretischen Werten für eine $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ Überstruktur auf der 0001 Graphitebene ($\vartheta_1 = 50.2^\circ$, $\vartheta_3 = 116.0^\circ$) sehr nahe kommen und innerhalb der experimentellen Fehler als identisch anzusehen sind. Die sich damit ergebende Fläche von $36.7 \text{ \AA}^2$ pro Molekül stimmt recht gut mit aus der BET Methode gewonnenen Werten um $40 \text{ \AA}^2$ überein. Die wahre Monolagenkapazität bei tiefen Temperaturen liegt danach bei 8 % über der BET Monolagenkapazität⁺.

Die qualitative Gleichheit der Beugungsspektren dieser Phase bei $\theta = 0.5$ und $\theta = 0.8$ zeigt, daß sich Cluster der epitaktisch angeordneten Moleküle bilden, die notwendigerweise kleinere mittlere Größen dieser Cluster bei geringerem Bedeckungsgrad spiegelt sich in der Tendenz der Größe L (Abb. 15) wieder. Bei $\theta = 1.5$ bleibt das Beugungsbild der Schicht erhalten, aber zusätzlich erscheinen breite Reflexe an Stellen der Braggreflexe von 3-dimensionalen festem Benzol (vgl. Abb. 18). Dies deutet darauf hin, daß diejenigen Moleküle, die nicht mehr in eine vollständige Monoschicht passen, zu sehr kleinen 3D Kristalliten - eventuell in einem der Kapillarkondensation ähnlichen Prozess - clustern.

Die Tieftemperaturphase kann somit als epitaktische ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) und somit festkörperartige Schichtstruktur identifiziert werden.

Wie sich am deutlichsten in den abrupten Änderungen der Werte von L (Abb. 15) zeigt, findet bei etwa 140 K ein Phasenübergang statt, die Korrelationslänge sinkt drastisch ab.

⁺ Hier geht jedoch noch die relativ große Unsicherheit der absoluten Oberflächenangabe für Grafoil ein.

Es bleibt nur noch ein deutlich sichtbarer stark verbreiteter "Strukturpeak" etwa an der Stelle des 1. Braggreflexes übrig. Die Bedeckungsgradabhängigkeit der Position dieses Peaks zeigt eine hohe Kompressibilität der Hochtemperaturphase der Ad-schicht an:

θ	$r_{\text{typ}} = 2\pi/Q(\vartheta)$	$(r_1/r_2)^2$	θ_2/θ_1
0.5	7.16 Å	1.2	1.6
0.8	6.52 Å		1.875
1.5	5.26 Å		

Ein Vergleich der Größen $(r_1/r_2)^2$ und θ_2/θ_1 , ergibt allerdings, daß ein vollständiges Ausfüllen der zur Verfügung stehenden Fläche nicht stattzufinden scheint.

Für die Hochtemperaturphase bietet sich daher die Interpretation als 2D kompressibles Fluid, ggf. in Koexistenz mit einem 2D Gas geringer Dichte - und daher in unseren Experimenten nicht detektierbar - an. Die Bedeckungsgradabhängigkeit der Übergangstemperaturen ist vermutlich ein "finite size" Effekt, immerhin hat ein "Kristall" aus nur 10x10 Benzolmolekülen schon eine Kantenlänge von 65 Å. Auch das bei höheren Bedeckungsgraden unumgängliche Anstoßen der Schicht an Begrenzungen bzw. Defekte der Unterlagen kann dabei eine Rolle spielen.

3. Strukturmodell für Benzol auf Graphit

(i) Struktur der $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ epitaktischen Schicht

Nachdem nun die Schwerpunktstruktur der Tieftemperaturphase von Benzol auf Grafoil bekannt ist, bleibt noch die Frage nach der Orientierung der Moleküle auf den Gitterplätzen. Unter Zuhilfenahme der unter IV.3.ii näher beschriebenen Potentialansätze, die die Berechnung der potentiellen Energie der

+ Hier sind wie in der Tieftemperaturphase auch Benzolkrümel vorhanden, der Schmelzpunkt von C_6H_6 ist 5.5°C.

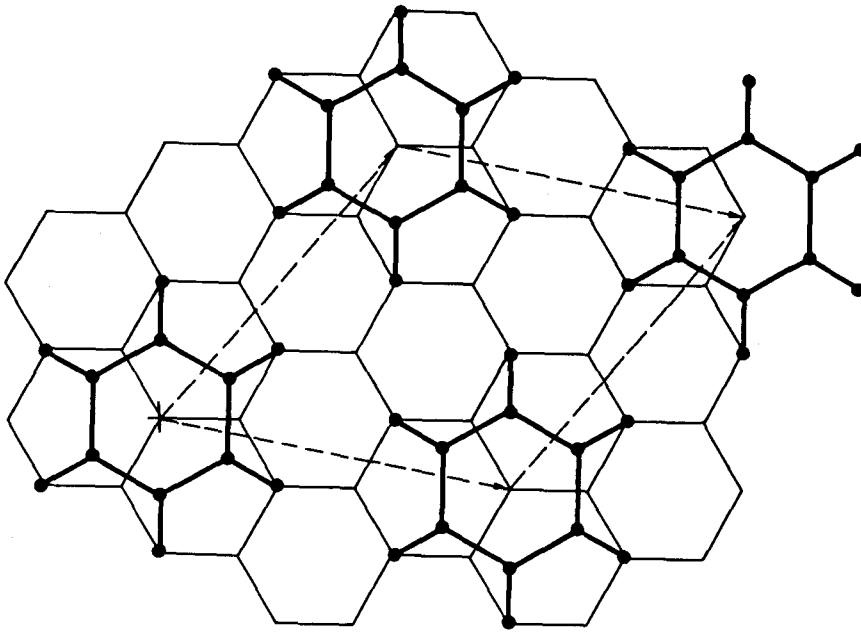


Abb.: 19

$\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ Struktur von Benzol auf der Basalebene von Graphit.

Der Flächenbedarf pro Molekül ist $36.7 \text{ \AA}$.

Schichtstruktur (bei $T = 0$) für verschiedene Konfigurationen erlaubt, wurde die in Abb. 19 gezeigte Orientierung mit dem Benzolring parallel zur Graphitoberfläche als Energieminimum gefunden. Die Symmetrie dieser Struktur erlaubt ohnehin nur ein Minimum, ein Maximum oder einen Sattelpunkt, die Potentialparameter bleiben daher in weiten Grenzen variierbar, ohne an dieser Tatsache etwas zu ändern.

(ii) Theoretische Beugungsspektren für dieses Modell

Eine Prüfung, ob die unter (i) beschriebene Struktur mit der Wirklichkeit übereinstimmt, läßt sich nur durch Vergleich der experimentellen Beugungsspektren mit solchen, die auf Strukturparametern des Modells (Abb. 19) basieren, durchführen.

Eine Berechnung von $F(\vec{Q})$ (1) mit einem pauschalen Debye-Waller-Faktor ($\Delta\sqrt{\langle u^2 \rangle} = 0.2 \text{ \AA}$, dadurch wird der 2D Reflex um ca. 10 % reduziert) für C_6D_6 und $L = 110 \text{ \AA}$ liefert die durchgezogene Linie in Abb. 13. Dasselbe für C_6H_6 ($L = 93 \text{ \AA}$) zusammen mit einer Korrektur der Form $A + Be^{-\alpha Q^2}$ für die Beiträge der inkohärenten Streuung liefert die durchgezogene Linie in Abb. 14. In beiden Fällen ist die Übereinstimmung ausgezeichnet. Das Verhältnis 1./3. Reflex hängt u.a. empfindlich von der Rotation der Sechseringe um ihren Mittelpunkt ab.

Abschließen sei noch bemerkt, daß die in Abb. 19 angedeutete relative Lage der epitaxialen Benzolschicht zum Graphitgitter den Messungen nicht entnommen werden kann und sich nur auf die Energieminimalisierung stützt. Der Abstand Graphitoberfläche - Schicht beträgt gemäß dieser Minimalisierung $3.2 \text{ \AA}$.

(iii) Theoretische Beugungsspektren für andere diskutierte Modelle

In der Literatur /37/ wird ausgehend von NMR Messungen von Benzol auf Grafoil behauptet, daß die Benzolringe senkrecht auf der Oberfläche stehen. In Abb. 20 sind zum Vergleich die gerechneten Beugungsbilder zweier repräsentativer Strukturen mit stehenden Benzolringen (C_6D_6) - gestrichelte und strichpunktierte Linie - dem der in dieser Arbeit vorgeschlagenen Struktur entsprechenden Beugungsbild - durchgezogene Linie - gegenübergestellt. Man beachte die durch die senkrecht zur Oberflächennormalen vorhandenen Modulation von $F(\vec{Q})$ entlang eines Braggstabes hervorgerufene starke Änderung des abfallenden Teils der Beugungslinien. Bezüglich Linienform und Intensitätsverhältnis der Reflexe ist kein Modell mit stehenden Benzolmolekülen in der Lage die experimentellen Daten zu beschreiben.

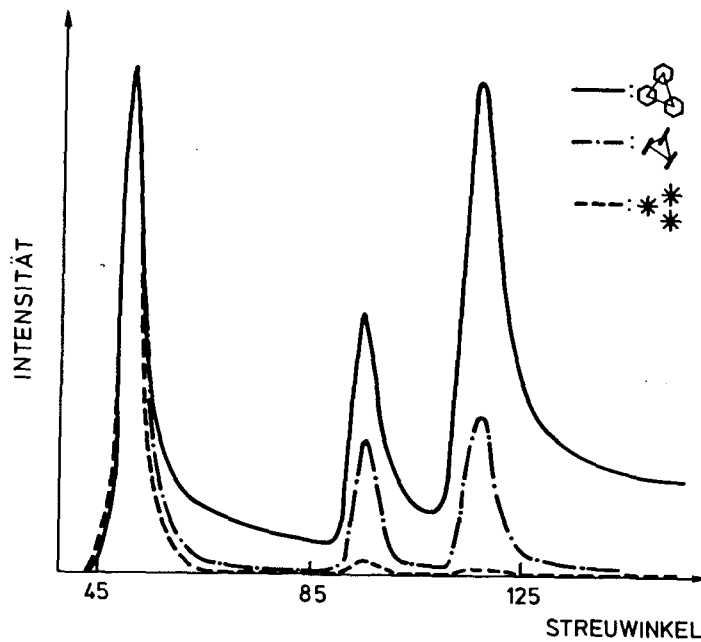


Abb.: 20

Gegenüberstellung theoretischer Beugungsspektren (C_6D_6 auf Grafoil) für verschiedene Modelle:

- : Strukturvorschlag dieser Arbeit
- · - : Benzol stehend in eine Richtung orientiert
- : Benzol stehend in 3 Richtungen statistisch orientiert

Abschließend sei noch bemerkt, daß die Linienform für stehendes C_6H_6 durch ein Minimum von $F(\vec{Q})$ am Fußpunkt des Braggstabes verbreitert wird, so daß bei Ignorierung dieses Effektes für C_6H_6 Daten wesentlich kleinere Werte für L als für C_6D_6 aus der Fitprozedur resultieren sollten, was nicht der Fall ist.

4. Beugungsspektren von Toluol auf Grafoil

(i) Meßdaten

Analog zum Benzol wurde auch für die Strukturuntersuchung von Toluol auf Grafoil ein Temperaturreis von 200 K bis 40 K mit deuteriertem Toluol ($C_6D_5-CD_3$) - allerdings hier nur mit einem Bedeckungsgrad $\theta = 0.9$ - in der Diffraktometerversion durchgeführt.

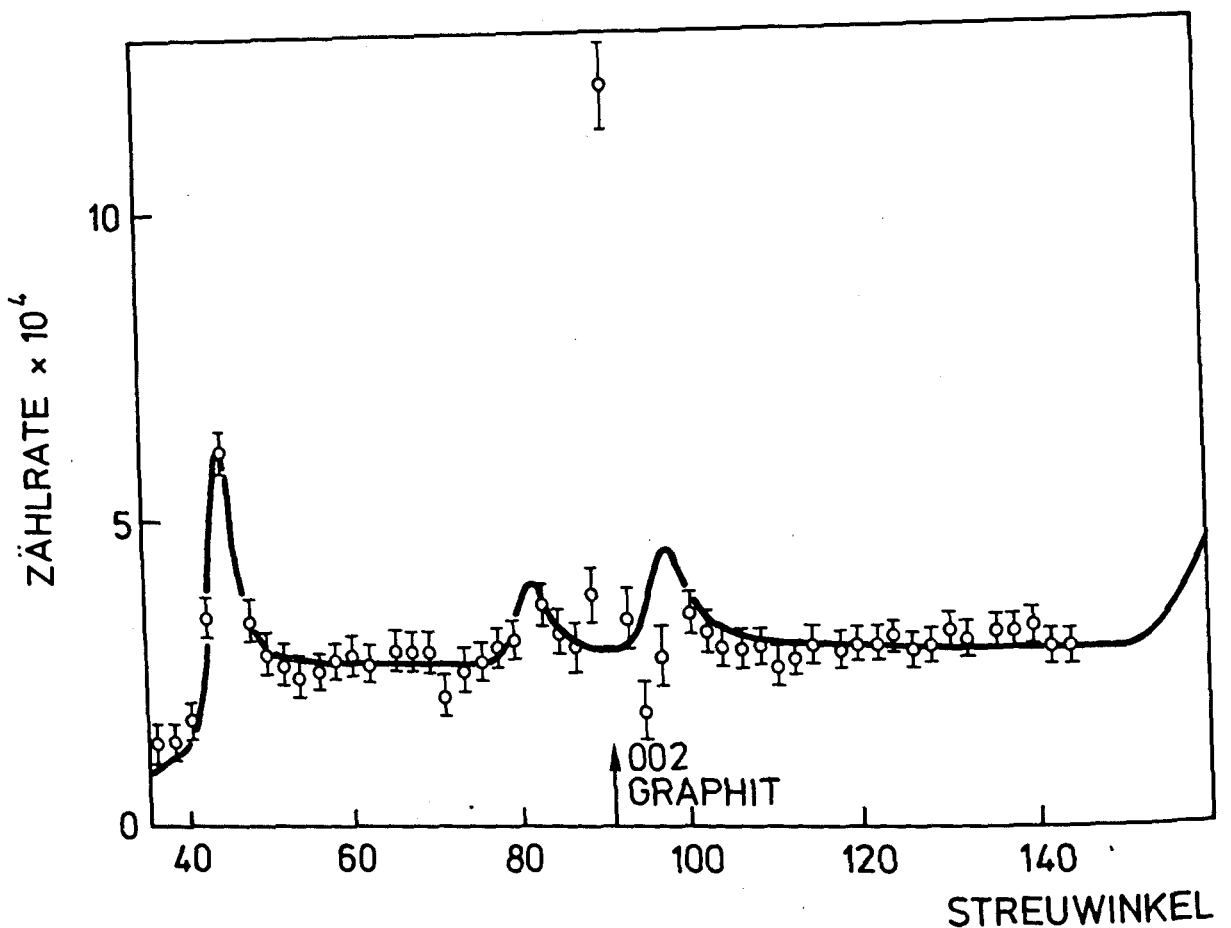


Abb.: 21

Beugungsspektrum von $C_6D_5-CD_3$ auf Grafoil ($\theta = 0.9$) für $T < 70$ K. Bei kleinen Streuwinkeln ($\psi < 50^\circ$) machen sich KWS-Effekte in einem Absinken der Intensität bemerkbar. Die Detektoren mit Streuwinkel $\psi > 145^\circ$ waren aus technischen Gründen bei dieser Messung nicht aktiv. Die durchgezogene Linie entspricht einem theoretischen Beugungsspektrum für die in III.4. diskutierte Struktur unter Berücksichtigung einer phänomenologischen Korrektur für die oben erwähnte KWS.

Als zusätzliche Information für die Struktur bei tiefen Temperaturen wurden die elastische Integrale einer Flugzeitmessung mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ bei $T = 50\text{ K}$, $\theta = 0.9$ herangezogen. Abb. 21 zeigt das Beugungsbild von voll deuteriertem Toluol in der Tieftemperaturphase $40\text{ K} \leq T \leq 70\text{ K}$, man erkennt einen deutlich sichtbaren Peak bei etwa 45° Streuwinkel, in der Region um 80° befindet sich ein schon fast in der Statistik verschwindender Peak, ein dritter Peak, der bei etwa 100° zu erwarten ist (vgl. unten) ist praktisch nicht erkennbar, da sich an dieser Stelle der Einfluß des 002 Graphit-Reflexes noch zu stark bemerkbar macht. Die analogen Daten für $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ aus der Flugzeitmessung bei 100 K sind in Abb. 22 dargestellt, der Peak bei 45° ist auch hier

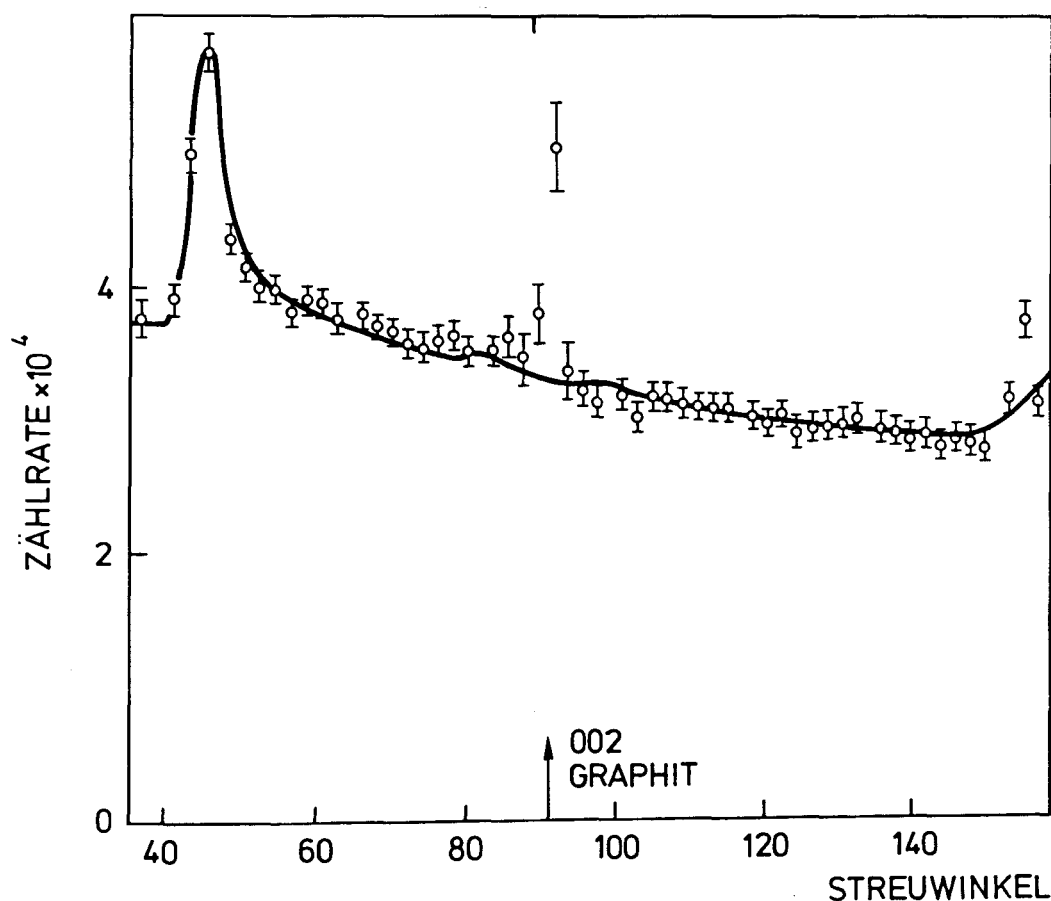


Abb.: 22

Beugungsspektrum von $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ auf Grafoil ($\theta = 0.9$) bei $T = 50\text{ K}$ aus der Integration über die elastischen Linien einer Flugzeitmessung.

vorhanden, von den Peaks in der Nähe des Graphitreflexes ist nichts mehr zu bemerken, jedoch zeigt sich am Ende des Winkelbereichs $\vartheta > 150^\circ$ ein Ansteigen der Intensität, dieser Bereich war bei der $C_6D_5-CD_3$ Messung aus technischen Gründen⁺ leider nicht zugänglich. Wie bei Benzol zeigt sich auch hier durch inkohärent elastische Streuung stark erhöhter Untergrund.

Die Temperaturabhängigkeit, wie sie sich in den Temperaturrundaten ($C_6D_5-CD_3$) zeigt, ist in Abb. 23 illustriert. Bei tiefen

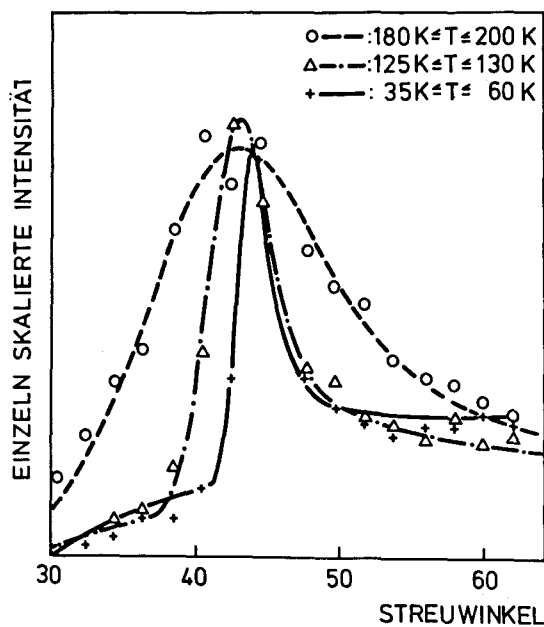


Abb. : 23

Vergleich des Reflexes einer $C_6D_5-CD_3$, ($\theta = 0.9$) Schicht auf Grafoil bei $\vartheta \approx 45^\circ$ in drei verschiedenen Temperaturbereichen.

Temperaturen findet man den schon in Abb. 21 beobachteten Reflex, bei $T = 125$ K hat sich seine Lage zu kleineren Winkeln hin verschoben und es zeigt sich eine gewisse Verbreiterung gegenüber den Tieftemperaturdaten. Oberhalb von 140 K endlich beobachtet man eine starke Verbreiterung des Peaks, vergleichbar mit der Hochtemperaturphase von Benzol. Genauere Aussagen bekommt man wiederum durch Anfitten der theoretischen Linienform (III.1.) an die Daten.

⁺ Die diesen Winkeln entsprechenden Speicherplätze im Experimentrechner wurden zur Speicherung von Kontrollinformationen (Monitore, Temperatur) benötigt.

(ii) Temperaturabhängigkeit der Anpassungsparameter für die Linienform

Die Daten des Temperaturruns wurden im Bereich des ersten Reflexes ($32^\circ \leq \vartheta \leq 70^\circ$) gefittet. Im Gegensatz zu den Benzol-daten war es hier nötig zusätzlich zu L, der Lage und der Intensität des Reflexes noch einen Parameter A mit aufzunehmen, der eine Untergrundkorrektur $\sim A/Q^2(\vartheta)$ beschreibt. Dies berücksichtigt phänomenologisch die Tatsache, daß durch die Adsorption auch eine Änderung der Kleinwinkelstreuung des Substrates bewirkt wird. Die Reflexe des Benzols liegen schon bei genügend hohem Impulsübertrag Q, so daß dieser Effekt keine Rolle mehr spielt. Der Toluolreflex liegt jedoch noch in den Ausläufern dieser KWS. Um die Zahl der freien Parameter klein zu halten, wurde die ebenfalls nötige Berücksichtigung eines winkelunabhängigen Untergrunds dadurch durchgeführt, daß im Bereich von $140^\circ \leq \vartheta \leq 150^\circ$ ein mittlerer Untergrund pro Detektor bestimmt und vor der Fitprozedur von den Daten abgezogen wurde. Die Qualität (Sicherheit) der erhaltenen Fitparameter ist schlechter als für Benzol, da nur ein Reflex bei kleinen ϑ , d.h. auch auf wenige Detektoren verteilt, mit genügender Intensität vorhanden ist, und in diesem Bereich noch eine Untergrundkorrektur für die nur ungenau bekannte KWS angebracht werden muß. Auch ist die Empfindlichkeit auf Instabilität nur eines Detektors im Bereich des Reflexes groß. Nichtsdestoweniger läßt die Auswertung der Fitparameter auch in diesem Fall interessante Schlüsse über Phasenumwandlungen und die Natur der vorliegenden Phase im System Toluol auf Graphit zu.

Die Abb. 24 und 25 zeigen die Größe der kohärenten Bereiche L und die Reflexposition ϑ_1 in Abhängigkeit von der Temperatur, die Streuung der Datenpunkte ist aus den oben erwähnten Gründen merklich größer als beim Benzol. Anders als beim Benzol auf Graphit zeigen sich zwei statt einer Stufe in den Daten für L, bei 70 K sinkt L von etwa 150 Å auf 80 Å, um dann bei 140 K

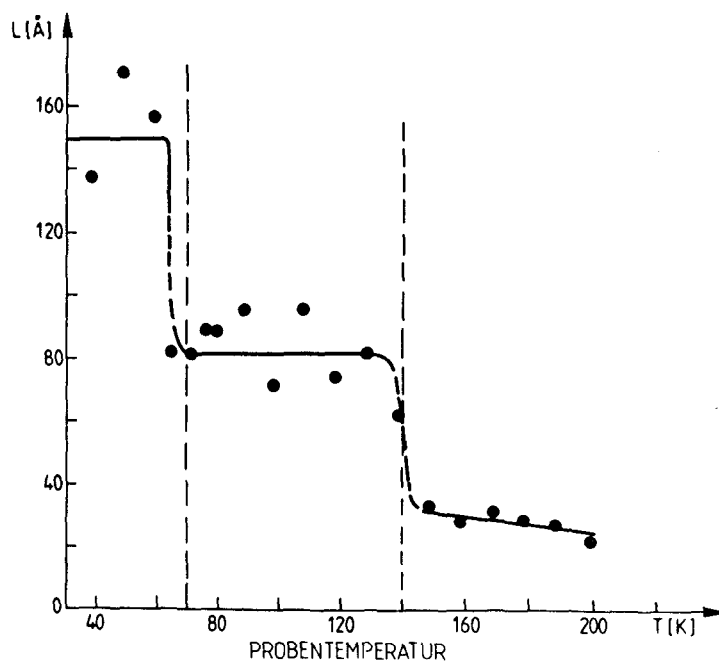


Abb.: 24

Größe der kohärenten Bereiche L einer $C_6D_5-CD_3$ Schicht ($\theta = 0.9$) auf Grafoil in Abhängigkeit von der Temperatur.

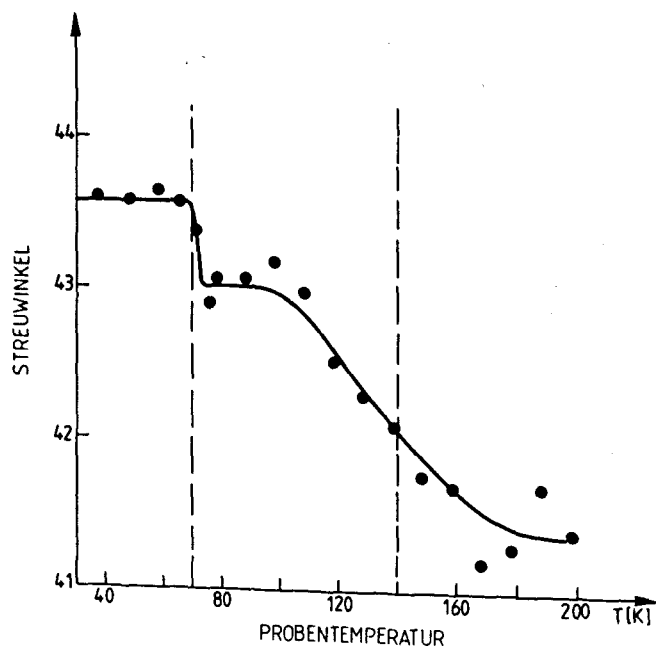


Abb.: 25

Position des ersten Reflexes der Toluolschicht in Abhängigkeit von der Temperatur.

auf $80 \text{ \AA}$, um dann bei 140 K auf Werte um etwa $30 \text{ \AA}$ zu fallen. Die Stufe bei 70 K findet sich auch in den Reflexpositionen Abb. 25 wieder, es findet eine plötzliche Ausdehnung der Schicht statt. Hingegen findet man für die L-Stufe bei 140 K keine Entsprechung in Abb. 25, statt dessen ist ab etwa 100 K eine kontinuierliche Verschiebung der Reflexposition zu kleineren Winkeln - d.h. Ausdehnung der Schicht - zu beobachten.

(iii) Erste Schlußfolgerungen

Die Tieftemperaturphase ($T < 70 \text{ K}$) zeigt dieselben Eigenschaften wie die Tieftemperaturphase von Benzol auf Graphit: große Werte für L im Bereich der durch das Substrat vorgegebenen Längen, große Stabilität und Temperaturunabhängigkeit der Reflexposition. Dies legt wiederum eine epitaktische (kommensurable) Struktur nahe. Eine 3×3 Überstruktur hätte bei 43.9° ihren ersten Braggreflex, dieser Wert

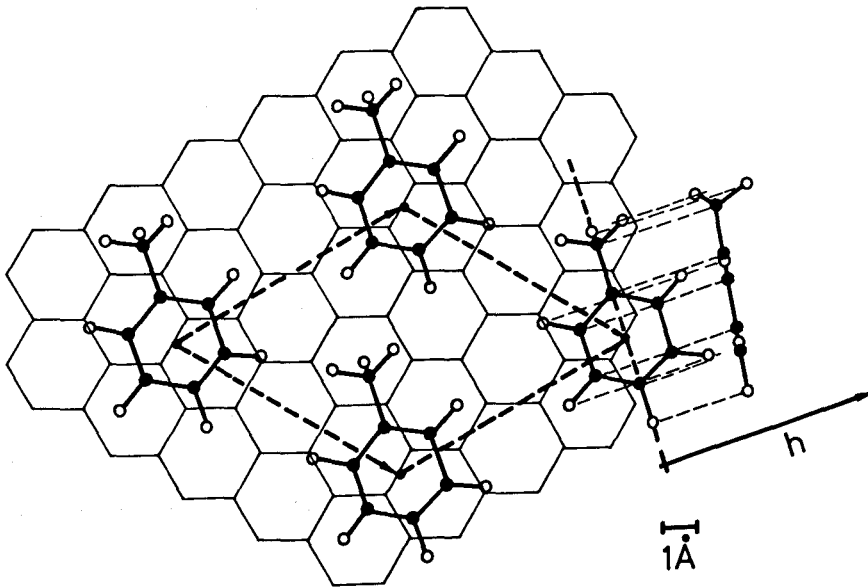


Abb.: 26

Strukturvorschlag für die 3×3 Schicht von Toluol auf Graphit ($T < 70 \text{ K}$).

stimmt mit den 43.6° in Abb. 25 im Rahmen der experimentellen Genauigkeit⁺ völlig überein.

Bei 70 K findet offensichtlich ein Phasenübergang statt, die Gitterkonstante ändert sich plötzlich, das Adsichtgitter wird inkommensurabel. Gleichzeitig sinkt die Kohärenzlänge auf 80 Å. Es liegt nahe diesen Phasenübergang als Übergang von einer registrierten auf eine inkommensurable feste Phase zu interpretieren. Da die inkommensurable Schicht nun örtlich variablen Kräften durch das Substrat ausgesetzt ist, stellt sich eine Modulation /70,71,72/ bzw. ein Versetzungsnetzwerk (sog. "misfit"-Versetzungen) ein /73/. In /73/ wird beispielsweise eine Theorie vorgestellt, die für Edelgase (Kr, Ar) auf Graphit ein der 6-zähligen Symmetrie des Substrats und des Schichtgitters angepaßtes Versetzungsnetzwerk liefert. In /20/ sind Röntgenstreuexperimente am System Kr, Graphit (ZYX) beschrieben, auch hier findet ein kommensurabel-inkommensurabel Phasenübergang statt und in der inkommensurablen Phase werden Satellitenreflexe, wie man sie für ein hexagonales Versetzungsnetzwerk erwartet, beobachtet. Das Auftreten solcher Satelliten ist eine mögliche Erklärung für das Absinken von L in der "mittleren" Phase des Toluol auf Graphit. Eine andere Erklärung für das Breiterwerden des 2D-Braggreflexes ist eine leichte Verzerrung des hexagonalen Gitters in der inkommensurablen Phase, die zu einer kleinen Aufspaltung des Reflexes führen würde. Eine solche Verzerrung ist in einer inkommensurablen Struktur neben einer Modulation durch das Substrat (s.o.) wegen der "länglichen Form" des Toluolmoleküls wahrscheinlich. Die Linienunschärfe durch die endliche Partikelgröße des Grafoils und die dazu passende Winkelauflösung des Spektrometers SV5c machen es unmöglich, diese Effekte direkt zu beobachten, sie äußern sich statt dessen nur in einer Linienverbreiterung, die durch die Fitprozedur als Reduktion der Kohärenzlänge interpretiert wird.

⁺ Die Detektorbänke bestehen aus je 6 Zählrohren und decken einen Winkel von 2° ab, die Fitroutine summiert über die 6 Zählrohre unter der Annahme gleicher Nachweiswahrscheinlichkeit, durch ungenaue Nachweiswahrscheinlichkeit oder ungenaue Untergrundkorrektur lassen sich systematische Fehler von 0.5° leicht erklären.

Bei 140 K schließlich sinkt die Kohärenzlänge L auf Werte um $30 \text{ \AA}$, wie man sie für eine ungeordnete (fluide) Phase erwartet, und die auch in ähnlicher Größenordnung beim Benzol in der Hochtemperaturphase schon gefunden wurden (III.2.).

Ob die Änderung der Steigung der Kurve durch die Streuwinkelposition (Abb. 25) bei etwa 100 K noch ein weiterer Phasenübergang oder nur ein kontinuierlicher Anstieg des Ausdehnungskoeffizienten vor dem "Schmelzen" ist, konnte an Hand der vorhandenen Daten nicht entschieden werden.

(iv) Strukturvorschlag

Wegen der geringeren Symmetrie des Toluolmoleküls ist es hier schwieriger als bei Benzol eine Strukturvoraussage über die feste Phase zu machen. Trotzdem sei hier die auf analogen Bahnen wie (III.3.) verlaufende Prozedur zu einem Vorschlag für eine Struktur zu kommen dargestellt. Ausgehend von einer Potentialminimalisierung wobei eine 3×3 Gitterstruktur unterstellt wurde gelangt man zu relativen Potentialminima. Stehende Strukturen sind hier zwar teilweise stabil, jedoch wie bei Benzol energetisch wesentlich ungünstiger als liegende. Abb. 26 zeigt eine liegende Struktur, die in der Lage ist, die experimentellen Bezugsintensitäten mit hinreichender Genauigkeit wiederzugeben und die mit dem Parametersatz (22a) (IV.3.ii) ein Energieminimum ergibt.

Die durchgezogene Linie in Abb. 21 und 22 wurde unter Annahme dieser Struktur berechnet. Die Streubilder sind kaum empfindlich auf eine Rotation bzw. Verschmierung (rotierende Gruppen) der CH_3 Gruppe, jedoch läßt sich aus den Daten sicher aussagen, daß die Moleküle liegen, da stehende Strukturen (i) merkliche Intensitäten der Reflexe bei 80° und 100° für $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ liefern würden und (ii) sich bedingt durch den Strukturfaktor $F(Q)$ für deuteriertes Toluol einen wesentlich schmälere Linienform des ersten Reflexes als für nicht deuteriertes Toluol ergeben würde. Der 002 Graphitreflex wird genau wie durch die Benzolschichten durch deuteriertes

Toluol merklich verstärkt, für $C_6H_5-CH_3$ ist dieser Effekt wesentlich schwächer, was auf eine Streulängendichteverteilung bzgl. des Abstandes von der Graphitebene wie in der Benzolschicht schließen läßt. Es ist daher wahrscheinlich, daß die in Abb. 26 angegebene Struktur der wirklichen Struktur sehr nahe kommt, die relative Lage zum Graphitgitter aus der Minimalisierung ändert sich wegen der geringeren Symmetrie anders als bei Benzol kontinuierlich mit den Potentialparametern, hat aber keinen Einfluß auf die hier betrachtete Beugungsspektren.

5. Diskussion

Sowohl für Benzol wie für Toluol wurde bei sehr tiefen Temperaturen eine epitaktische und somit feste Phase gefunden, entsprechend der Molekülgröße liegt für Benzol eine $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ und für Toluol eine 3×3 Überstruktur vor. Während Benzol direkt von der epitaktischen Phase in eine ungeordnete fluide Phase mit sehr kleiner Kohärenzlänge übergeht, wurde bei Toluol ein als inkommensurable feste Phase identifizierter Zwischenbereich beobachtet. Bei weiterer Temperaturerhöhung sinkt auch bei Toluol die Kohärenzlänge plötzlich auf Werte, die eine fluide Phase nahelegen.

Diese Interpretationen, insbesondere die Tatsache, daß die sog. fluide Hochtemperaturphase hoch mobile Moleküle enthalten, wird durch die im folgenden Kapitel beschriebenen inelastischen Messungen bestätigt.

IV. Inkohärente inelastische Neutronenstreuung

1. Abriß der Theorie des Streuprozesses

Thermische Neutronen, wie sie aus Kernspaltungsreaktoren für Streuexperimente verfügbar sind, haben Wellenlängen λ in der Größenordnung $1 \text{ \AA}$ und zugleich, wie ihr Name schon sagt, eine Energie im Bereich $k_B T$. Sie sind daher wie keine andere Probe dazu geeignet, Struktur und Dynamik (d.h. Korrelationsfunktionen im gesamten für die Festkörperphysik normalerweise interessierenden Bereich $\vec{r}, t$ bzw. $\vec{Q}, \omega$) zu messen.

Das Neutron erfährt in Materie im Wesentlichen zwei Arten von Wechselwirkungen:

- WW mit den Kernen, die Anlaß zur Kernstreuung gibt,
- elektromagnetische WW zwischen magnetischen Momenten der Elektronen und dem magnetischen Moment des Neutrons, die sich in magnetischer Streuung äußert.

Da die in dieser Arbeit behandelten Systeme alle unmagnetisch sind, sei im Folgenden nur die Kernstreuung näher betrachtet. Da sie nur eine Reichweite von der Größenordnung der Atomkerne hat, kann die WW thermischer Neutronen mit Kernen als punktförmig angenommen werden. Dies und die insgesamt gesehen nur schwache WW des Neutrons mit dem zu untersuchenden System erleichtert die theoretische Interpretation der Streudaten etwa im Vergleich zur Streuung von geladenen Teilchen.

(i) Born'sche Näherung, Streufunktionen

In der Regel kann die Neutronenstreuung an kondensierter Materie mit guter Genauigkeit mit Hilfe der zeitabhängigen quantenmechanischen Störungsrechnung 1. Ordnung beschrieben

Eine Besonderheit der Neutronenstreuung ist die Unterscheidung von kohärenter und inkohärenter Streuung. Diese Begriffe von denen schon mehrfach Gebrauch gemacht wurde, seien in diesem Zusammenhang erläutert. Ein Ursprung des Auftretens der inkohärenten Streuung ist die Tatsache, daß für alle Kerne mit $I \neq 0$ b_l in (2) ein spinabhängiger Operator ist, der die Werte b_+ oder b_- annimmt, je nachdem ob das System Kernspin - Neutronenspin den Gesamtdrehimpuls $I+1/2$ oder $I-1/2$ hat. Da im allgemeinen die Kernspins statistisch verteilt sind⁺, kommen b_+ und b_- statistisch verteilt mit der relativen Häufigkeit $2(I+1/2)+1$ und $2(I-1/2)+1$ vor.

Für viele Systeme, die nicht aus isotonenreinen Substanzen bestehen, kommt noch eine statistische Verteilung von b Werten durch die Isotopenverteilung hinzu. (2) läßt sich dann schreiben:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}\right) = \frac{k'}{k} \sum_{l,l'} \overline{b_l b_{l'}} \sum_{\psi, \psi'} P_{\psi} \langle \psi' | e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_l} | \psi \rangle \langle \psi | e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{l'}} | \psi' \rangle \times \delta(E_{\psi} - E_{\psi'} + E - E') \quad (3)$$

wobei $\overline{b_l b_{l'}}$, eine Mittelung über die Verteilung der Werte für b_l andeutet und P_{ψ} die thermische Besetzungswahrscheinlichkeit des Niveaus ist.

$$\vec{Q} = \vec{k}' - \vec{k}$$

Für die Ausführung der Mittelung schreibt man am Besten $b_l = \bar{b} + \Delta b_l$ mit $\Delta b_l = b_l - \bar{b}$ und $\overline{\Delta b_l} = 0$. Damit verschwinden wegen der statistischen Unabhängigkeit der b -Werte alle Terme der Art $\bar{b} \cdot \Delta b_l$ und $\Delta b_l \Delta b_{l'}$, falls $l \neq l'$.

⁺ Eine Ausnahme bilden Systeme, bei denen Spinfunktionen über Symmetrie mit Kernwellenfunktionen gekoppelt sind (z.B. Tunnelzustand eines Moleküls), dann ist schon im Temperaturbereich $E_{\text{Tunnel}}/k_B \approx T$ mit Kernspinkorrelationen zu rechnen.

Damit läßt sich (3) dann in zwei Teile aufspalten:

$$\left(\frac{d^2\sigma_{coh}}{d\Omega dE'}\right) = \frac{k'}{k} \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} \sum_{\ell, \ell'} \sum_{\psi, \psi'} P_{\psi} \langle \psi' | e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{\ell}} | \psi \rangle \langle \psi | e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{\ell'}} | \psi' \rangle \times \\ \times \delta(E_{\psi} - E_{\psi'} + E - E')$$

und

$$\left(\frac{d^2\sigma_{inc}}{d\Omega dE'}\right) = \frac{k'}{k} \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} \sum_{\ell} \sum_{\psi, \psi'} P_{\psi} \langle \psi' | e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{\ell}} | \psi \rangle \langle \psi | e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{\ell}} | \psi' \rangle \times \\ \times \delta(E_{\psi} - E_{\psi'} + E - E') \quad (4)$$

mit

$$\sigma_{coh} = 4\pi \bar{b}^2 \quad ; \quad \sigma_{inc} = 4\pi \overline{\Delta b^2} = 4\pi (\bar{b}^2 - \bar{b}^2)$$

Die Streuung der Atome ist also mit der mittleren Streulänge b interferenzfähig, woraus sich die kohärente Streuung ergibt, während die Schwankung der Streulängen Anlaß zu einer nicht interferenzfähigen, nurmehr die Streuung eines einzelnen Kerns widerspiegelnden "inkohärenten" Streuung gibt. Falls mehrere dynamisch verschiedene, korreliert verteilte Kernsorten im System vorhanden sind, muß diese Mittelung für jede Sorte einzeln durchgeführt werden, die kohärente Streuamplitude der verschiedenen Kernsorten interferieren, die inkohärente Streuung ist einfach additiv.

Experimentell ist häufig eine Unterscheidung der beiden Arten von Streuung durch ihre Abhängigkeit vom Impulsübertrag $\vec{Q}$ möglich, in vielen Fällen zeigt die kohärente Streuung starke Strukturierung in Abhängigkeit von $\vec{Q}$ (z.B. Braggreflexe, 1-Phononstreuung ...), wohingegen die inkohärente Streuung in der Regel nur schwache "stetige" $\vec{Q}$ -bzw. Winkelabhängigkeit aufweist. Das Verhältnis der einzelnen Anteile läßt sich zudem oft noch durch Änderung der Isotopenverhältnisse im Streuer stark beeinflussen.

(ii) Korrelationsfunktionen

Für die meisten Anwendungsfälle ist (4) zu unhandlich. Im Folgenden wird daher eine andere, auf L. van Hove /77/ zurückgehende Formulierung für $d^2\epsilon/d\Omega dE'$ angegeben, die dann auch den Weg zu quasielastischen Näherungen aufzeigt. Das Ersetzen der δ -Funktionen in (4) durch die Fouriertransformierte einer Konstanten erlaubt es zu zeitabhängigen Operatoren (Heisenbergbild) überzugehen, damit wird:

$$\left(\frac{d^2\epsilon_x}{d\Omega dE'} \right) = N \frac{k'}{k} \frac{\sigma_x}{4\pi} S_x(\vec{Q}, \omega) \quad ; \quad x = coh, inc$$

$$\left\{ \begin{array}{l} S_{inc}(\vec{Q}, \omega) \\ S_{coh}(\vec{Q}, \omega) \end{array} \right\} = \frac{1}{2\pi\hbar N} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \left\{ \begin{array}{l} \sum_j \langle \exp[-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(0)] \exp[i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t)] \rangle \\ \sum_{j,j'} \langle \exp[-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(0)] \exp[i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{j'}(t)] \rangle \end{array} \right\} \quad (5)$$

$\langle \dots \rangle$ = thermischer Erwartungswert

S ist die sogenannte Streufunktion und spiegelt nur noch Eigenschaften des zu untersuchenden Systems wider, für andere komplizierte Arten der Wechselwirkung der gestreuten Teilchen geht - sofern die Born'sche Näherung anwendbar ist - σ_x in eine $\vec{Q}$ abhängige Funktion, die von der Art der WW abhängt, über.

Zu den Selbst- und Paarkorrelationsfunktionen $G_s(\vec{r}, t)$ und $G(\vec{r}, t)$ gelangt man durch Fouriertransformation von S_{inc} bzw. S_{coh} :

$$G_{\{s\}}(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{Q} \int d\omega e^{-i(\vec{Q} \cdot \vec{r} + \omega t)} \int_{\{coh\}}^{\{inc\}} S(\vec{Q}, \omega) \quad (6)$$

$G(\vec{r}, t)$ läßt sich auch als

$$G_{\{s\}}(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \int d^3\vec{r}' \langle \rho_{\{s\}}(\vec{r}' - \vec{r}, 0) \rho_{\{s\}}(\vec{r}', t) \rangle \quad (7)$$

schreiben.

Für ein rein klassisches System hat $G(\vec{r}, t)$ bzw. $G_s(\vec{r}, t)$ nun eine sehr anschauliche Bedeutung, es ist einfach die Wahrscheinlichkeit am Ort $\vec{r}$ zur Zeit t ein Teilchen vorzufinden, falls an Ort $\vec{r} = 0$ zur Zeit $t = 0$ ein Teilchen vorhanden war, G_s verlangt zusätzlich, daß es beide Male dasselbe Teilchen sein soll. Es ist daher naheliegend z.B. im Falle der Diffusion o.ä. $G(\vec{r}, t)$ durch eine klassische Funktion mit der oben beschriebenen Bedeutung zu ersetzen, wobei $G(\vec{r}, t)$ dann als Lösung geeigneter Differential oder Ratengleichungen erhalten wird /78/. Da aber im Allgemeinen die Operatoren $\vec{R}$ bzw. $\mathcal{S}$ zu verschiedenen Zeiten nicht kommutieren ist dies Vorgehen und die obige Interpretation von G nicht ganz korrekt. Das aus (7) bestimmte G hat in der Regel einen nicht verschwindenden Imaginärteil, der die Rückwirkungen der gestreuten Neutronen auf das System beschreibt. Beim Gas freier Teilchen, welches sich exakt lösen läßt /75/, entspringt z.B. der Term, der den Rückstoß, den der getroffene Kern erfährt, berücksichtigt, dem Kommutator $[\vec{R}(0), \vec{R}(t)]$. Außerdem muß

$$S(\vec{Q}, \omega) = \exp(\hbar\omega/k_B T) S(-\vec{Q}, -\omega) \quad (8)$$

gelten (detailed balance), diese Relation stellt sicher, daß sich ein Neutronengas mit dem betrachteten System ins thermische Gleichgewicht setzen kann. Für G muß dann entsprechend gelten:

$$G(\vec{r}, t) = G(-\vec{r}, -t + i\hbar\beta)$$

Ein klassisch hergeleitetes reelles G_{cl} ($\Rightarrow S_{cl}(\vec{Q}, \omega) = S_{cl}(-\vec{Q}, -\omega)$) verletzt diese Bedingungen.

Eine heuristische Methode um zumindest diese elementare Bedingung zu erfüllen, ist das Ersetzen von S_{cl} durch die folgende Näherung für $S(\vec{Q}, \omega)$ /75, 78/:

$$S(\vec{Q}, \omega) = \exp(\frac{1}{2}\hbar\omega/k_B T) S_{cl}(\vec{Q}, \omega) \quad (9)$$

Für Systeme mit praktisch freien Teilchen empfiehlt es sich auch noch, geleitet vom Ergebnis für ein Gas freier Teilchen,

einen Rückstoßfaktor (s.u.) anzubringen, um den Kommutator $[\vec{R}(0), \vec{R}(t)]$ approximativ zu berücksichtigen. Eine systematische Diskussion klassischer Näherungen findet sich in /75/ Kap. 3.4.

(iii) Streuung an Phononen

Ein System harmonisch wechselwirkender Teilchen läßt sich durch Transformation auf Normalkoordinaten entkoppeln, das verbleibende Problem entspricht einem Satz unabhängiger harmonischer Oszillatoren und ist daher auch quantenmechanisch exakt lösbar /66/. Darauf aufbauend läßt sich eine für die Interpretation von Neutronenstreuungen besonders nützliche Entwicklung des differentiellen Streuquerschnitts angeben /66/:

$$\left(\frac{d^2 \sigma_x}{d\Omega dE'} \right) = \frac{k'}{k} \sum_{i=0}^{\infty} \sigma_{i,x} \quad (10)$$

wobei Experimente in der Regel so ausgeführt werden, daß nur wenige Terme der Summe über i beitragen.

$$\begin{aligned} \sigma_{0,inc} &= \frac{1}{h} N \sum_{\mu} \sigma_{\mu}^{inc} / 4\pi e^{-W_{\mu}} \delta(\omega) \\ \sigma_{1,inc} &= \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sigma_{\mu}^{inc} / 4\pi e^{-W_{\mu}} \sum_{\vec{q},s} \frac{|\vec{Q} \cdot \frac{\vec{u}_{\mu}}{M_{\mu}}|^2}{\omega_{\vec{q},s}} [n(\omega_{\vec{q},s}) \delta(\omega + \omega_{\vec{q},s}) + (n(\omega_{\vec{q},s}) + 1) \delta(\omega - \omega_{\vec{q},s})] \end{aligned} \quad (11)$$

N ist die Anzahl der Streuer (Basiszellen)

σ_{μ}^{inc} der inkohärente Streuquerschnitt der Atomsorte μ

W_{μ} der entsprechende Debye-Waller Exponent

$\vec{u}_{\mu}$ der auf 1 normierte Eigenvektor der Schwingung $\omega_{\vec{q},s}$

M_{μ} die Masse der Atomsorte μ und

$n(\omega, T)$ die Besetzungszahl entsprechend der Bose-Einstein Statistik:

$$n(\omega, T) = 1 / (e^{\hbar\omega/k_B T} - 1) \quad (12)$$

σ_0 beschreibt Streuprozesse an denen kein Phonon beteiligt ist,

σ_1 solche, wo ein Phonon erzeugt oder vernichtet wird, allgemein sind bei σ_n n -Phononen am Streuprozess beteiligt.

Da die Entwicklung (10) aus der Entwicklung des Exponentialterms der Form:

$$\exp \{ \langle \vec{Q} \cdot \vec{u}_\mu \vec{Q} \cdot \vec{u}_\nu \rangle \}$$

hervorgeht, läßt sich sofort angeben, wann ein schnelles Abbrechen der Reihe gut ist, nämlich dann, wenn $|\vec{Q} \cdot \vec{u}_\mu|, |\vec{Q} \cdot \vec{u}_\nu| \ll 1$ d.h. $2W_{\mu,\nu} \ll 1$. Falls diese Bedingung nicht erfüllt ist, müssen viele Terme der Entwicklung (10) berücksichtigt werden (vgl. IV.3.(v)). Die kohärenten Streubeträge enthalten zusätzlich zur Energieauswahl noch Auswahlregeln für den Impulsübertrag ($\sigma_{0,coh}$ = Braggstreuung, vgl. III.1.(i), $\sigma_{1,coh}$ = 1-Phononstreuung). Da diese jedoch im Folgenden nicht weiter betrachtet wird, sei hierfür auf die Literatur /66,75,76/ verwiesen.

2. Dynamische Eigenschaften der Hochtemperaturphase von adsorbiertem Benzol

(i) Meßdaten

Flugzeitmessungen (TOF) der inelastischen Streuung von C_6H_6 Adschichten wurden oberhalb und unterhalb des Phasenübergangs in der Nähe von 150 K sowohl mit Grafoil als auch mit Carbo-pack als Substrat durchgeführt. Abb. 27 zeigt die quasielastische Streuung einer Monolage ($\theta = 0.8$) C_6H_6 auf Carbopack B (Punkte) bei einer Temperatur von $T = 200$ K im Vergleich mit der Streuung derselben Probe⁺ bei $T = 100$ K. Man erkennt eine drastische Änderung der Streuung, die zwischen 100 K und 200 K stattfindet, während die 100 K Daten in dem hier gewählten Maßstab nur eine elastische Linie, deren Breite der Auflösung

⁺ Hier wie im Folgenden ist mit der Streuung einer Probe immer das entsprechende Differenzspektrum gemeint.

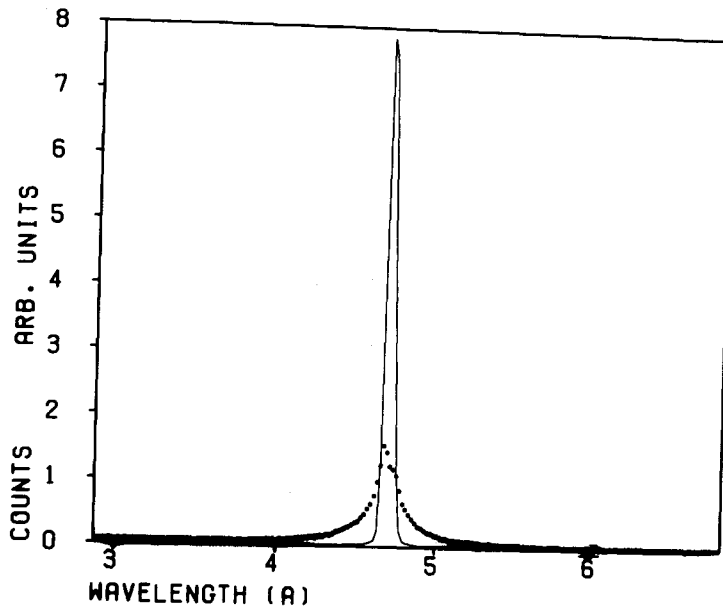


Abb.: 27

Quasielastische Streuung von C_6H_6 auf Carbopack B ($\Theta = 0.8$) bei $T = 200$ K, $\bar{\nu} = 30^\circ$ (Punkte). Zum Vergleich zeigt die durchgezogene Linie die Streuung derselben Probe bei $T = 100$ K, die elastische Linie dieser Messung – und nur diese ist in dem hier gewählten Maßstab sichtbar – repräsentiert die Auflösungsfunktion. Eine signifikante elastische Linie ist in den 200 K Daten nicht mehr vorhanden.

des Spektrometers entspricht, zeigt, ist bei 200 K diese Linie zu einer breiten quasielastischen Streuung "auseinandergelassen". Eine elastische Linie ist in der Hochtemperaturphase nicht mehr vorhanden. Das Rudiment einer solchen, das auf der linken Seite der Stelle $\lambda = \lambda_0$ als kleiner Buckel mit weniger als $1/20$ der Intensität der elastischen Linie bei 100 K, erscheint ist auf systematische Restfehler bei der Anwendung der Absorptionskorrekturen zurückzuführen, die beispielsweise nicht berücksichtigen, daß die weniger geschwächten Neutronen aus der den Detektoren zugewandten Probeseite auch eher ankommen als die in der den Detektoren abgewandten Probenseite gestreuten Neutronen und dadurch eine unsymmetrische Linienform hervorrufen.

Es zeigt sich schon hier beim groben Betrachten der Daten, daß in der Tieftemperaturphase die Moleküle auf ihren Plätzen festsitzen – zumindest innerhalb einer Zeitskala $\tau < 50$ ps

die das Spektrometer SV5c aufgrund seiner Auflösung abdecken kann - wie man es von einer festkörperartigen Phase erwartet. Die Hochtemperaturphase hat Moleküle hoher Mobilität, deren Bewegung nicht auf Bereiche $\leq 13 \text{ \AA}$ beschränkt ist (vgl. III), d.h. es bietet sich die Interpretation dieser Phase als fluide Phase an. Da in der Hochtemperaturphase im Rahmen der Meßgenauigkeit keine elastischen Linien beobachtet werden (d.h. die elastische Intensität ist kleiner $1/20$ der elastischen Intensität der Tieftemperaturphase) kann man schließen, daß nach langen Zeiten ($\tau > 50 \text{ ps}$) das beobachtete Proton im Mittel über einen großen Bereich ($> 13 \text{ \AA}$) verschmiert ist. Das erfordert eine Schwerpunktsmobilität des Moleküls dem das Proton angehört und kann nicht mehr allein durch Rotationsdiffusion erklärt werden.

Für größere Streuwinkel wird die quasielastische Streuung rasch breiter (vgl. Abb. 32, 34), außerdem treten bei Energieüberträgen im Bereich $10 \text{ meV} \geq |\Delta E| \geq 3 \text{ meV}$ zusätzliche inelastische Streubeiträge stärker in Erscheinung. Für Benzol auf Grafoil erhält man qualitativ dieselben Spektren, die Form der quasielastischen Streuung ist jedoch aufgrund der nicht isotropen Winkelverteilung in Grafoil etwas modifiziert (s.u.). Für eine Auswertung der Daten der Hochtemperaturphase erschienen die Messungen auf Carbopack B besser geeignet, da einerseits die vom Substrat vorgegebene kleine Kohärenzlänge bei dieser Phase nicht stört, andererseits aber 1. die isotrope Winkelverteilung der Kristallite sich günstig auswirkt, da keine weitere Unsicherheiten durch Wahl einer speziellen Verteilung entstehen und 2. eine bessere Statistik der Messungen erreicht werden kann, da sich bei den Carbopack Proben bei gegebenem Bedeckungsgrad etwa die 3fache Menge Benzol im Neutronenstrahl befindet. Wie sich in (iii) zeigen wird, hat dies jedoch auch Nachteile.

Die Breite der quasielastischen Streuung nimmt mit der Temperatur bzw. mit abnehmendem Bedeckungsgrad zu. Die Änderungen sind jedoch nur gering. Abb. 28 zeigt den Vergleich der Streuung einer $\theta = 0.8$ Schicht mit der einer $\theta = 0.5$ Schicht

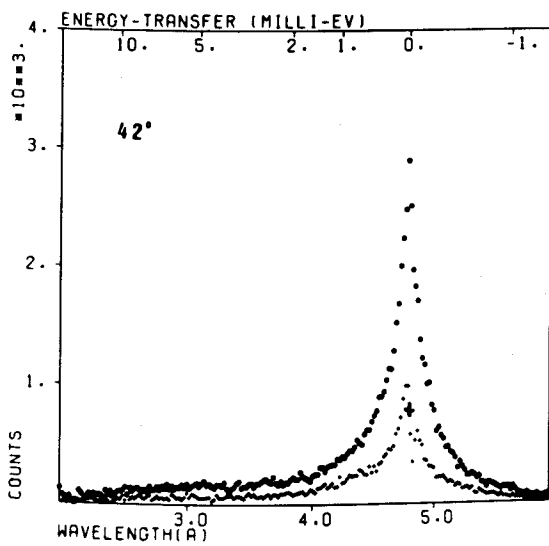
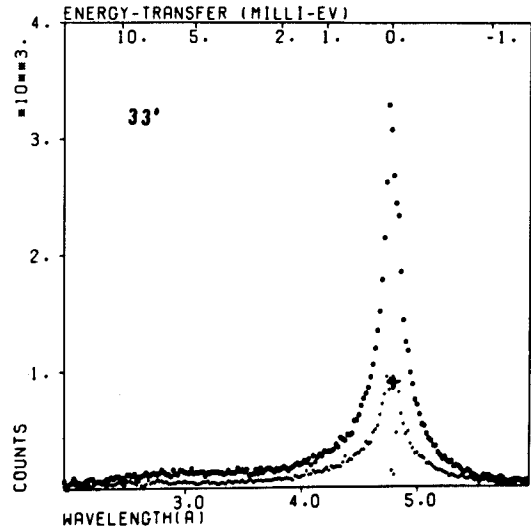
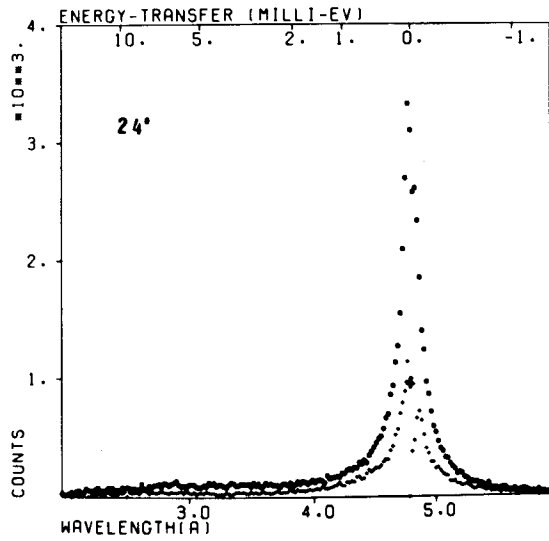


Abb.: 28

Vergleich der quasielastischen Streuung von C_6H_6 auf Carbopack bei $T = 200$ K für zwei verschiedene Bedeckungsgrade ($\theta = 0.8 : \bullet$, $\theta = 0.5 : +$).

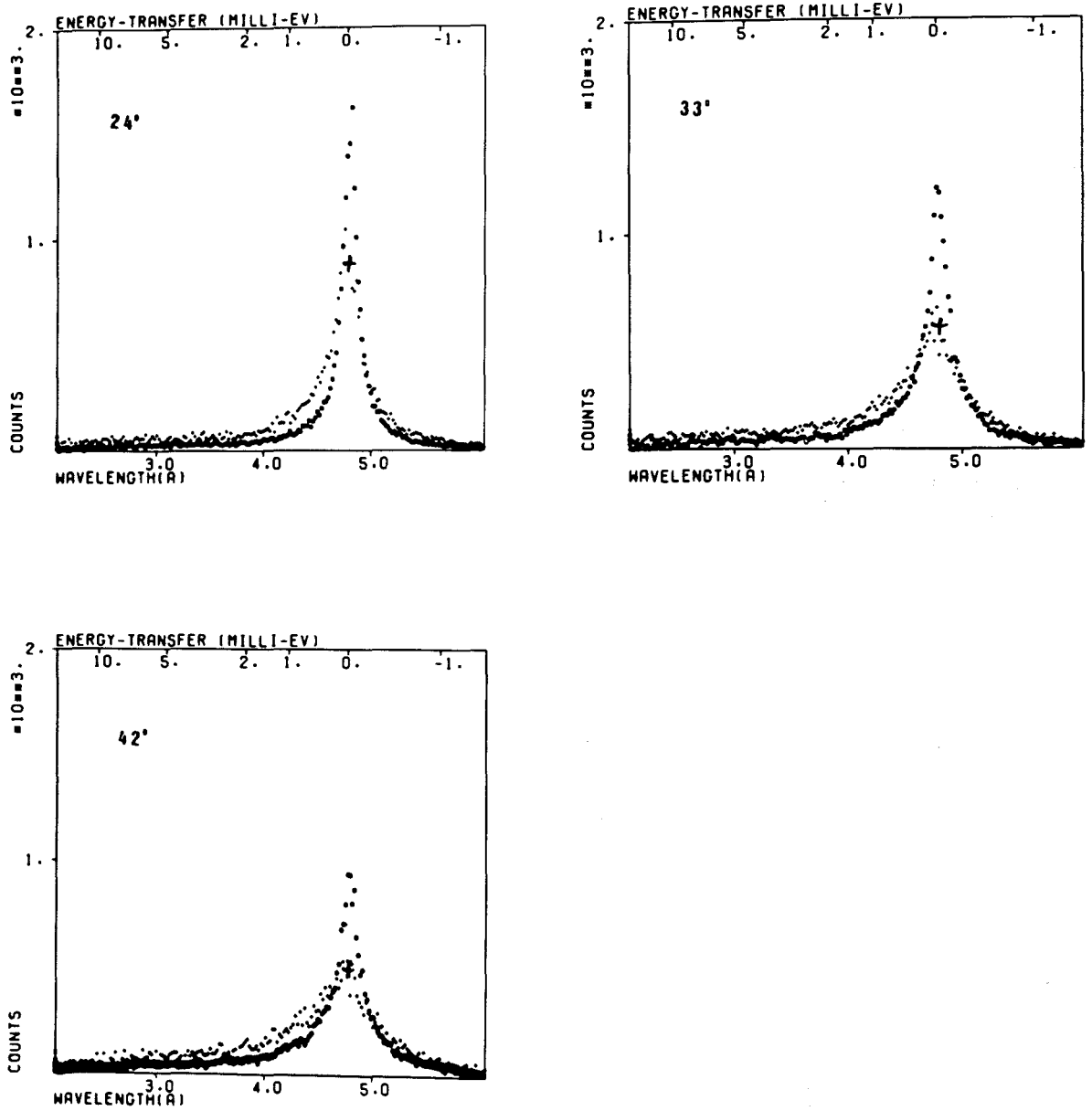


Abb.: 29

Vergleich der quasielastischen Streuung von C_6H_6 auf Grafoil ($\theta = 0.8$) für zwei verschiedene Temperaturen ($T = 200\text{ K} : \bullet$, $T = 300\text{ K} : +$).

auf Carbopack bei $T = 200$ K. Abb. 29 vergleicht die Streuung von C_6H_6 ($\theta = 0.8$) auf Grafoil bei $T = 200$ K mit der bei $T = 300$ K.

Zum Vergleich wurde außerdem flüssiges Benzol (C_6H_6) bei Raumtemperatur (281 K, Schmelzpunkt: 278.7 K) unter den gleichen instrumentellen Bedingungen gemessen. Die Abb. 33 enthält eine Auswahl von Meßdaten. Durch die Einschränkung der freien Beweglichkeit einer Adschicht auf die Richtungen parallel zur Oberfläche wird die Mobilität nur durch die Projektion des Impulsübertrags $\hbar \vec{Q}$ auf die jeweilige Oberfläche "gesehen", dadurch erscheint die quasielastische Streuung bei isotroper Winkelverteilung der Oberflächennormalen gegenüber orientierten Oberflächen, bei denen $\vec{Q}$ immer parallel zur Oberfläche ist und 3D Systemen entsprechend schmaler /79/. Eingedenk dieser Tatsache ist die Streuung von adsorbiertem fluiden Benzol ähnlich der des flüssigen Benzols, wobei die Beweglichkeit der adsorbierten Moleküle entlang der Oberfläche größer ist als diejenige der Moleküle in der 3D Flüssigkeit. Im nächsten Abschnitt wird anhand theoretischer Modelle eine genauere Analyse durchgeführt, außerdem ergibt sich im Rahmen des Vergleichs Datentheorie eine noch weitergehende Darstellung von Meßdaten.

(ii) Modelle zur Beschreibung der quasielastischen Streuung

Im Folgenden werden einige mit klassischen Methoden hergeleitete Streufunktionen $S_{\vec{Q}}^{inc}(Q, \omega)$ für die inkohärente Streuung aufgeführt, die vom dem ihrem jeweils zugrunde liegenden Modell geeignet erscheinen, die in der Hochtemperaturphase von Benzol auf Graphit beobachtete quasielastische Streuung zu beschreiben.

- Kombination von Rotations- und Schwerpunktsdiffusion

Unter der Annahme, daß Rotations- und Schwerpunktsbewegungen unabhängig voneinander stattfinden, lassen sich die für beide Bewegungsformen getrennt berechneten Streufunktionen

durch Faltung (bzgl. ω) zu einer vollständigen Streufunktion kombinieren /78/. Für die Schwerpunktsdiffusion ergibt sich aus der Lösung einer Ratengleichung für ein Teilchen auf einer Oberfläche und Mittelung über alle Richtungen in der Oberfläche eine Lorentzkurve der Breite

$$B_0 = [1 - J_0(Qd)]/\tau_0$$

mit d = Sprunglänge, τ_0 mittlere Verweilzeit des Teilchens /79/. Für den Rotationsanteil der Bewegung wurden Sears-Entwicklungen für Rotation um alle Achsen (13a) bzw. um eine raumfeste Achse (13b) angenommen. Diese Entwicklungen beruhen auf entsprechenden die Rotationsdiffusion beschreibenden Diffusionsdifferentialgleichungen, wobei die Entwicklung (13) von $S(Q, \omega)$ durch eine Entwicklung von $e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}}$ nach Besselfunktionen in der Fouriertransformation der durch Lösung der entsprechenden DGL und Mittelung über Anfangsbedingungen gewonnenen Korrelationsfunktion zustandekommt. Damit erhält man dann unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Faltung zweier Lorentzkurven eine Lorentzkurve, deren Breite die Summe der Breite der ursprünglichen Lorentzkurven ist /80/+:

$$S_{\alpha}^0(Q, \omega) = j_0^2(Q_f) \mathcal{L}(B_0, \omega) + \sum_{L=1}^{\infty} j_L^2(Q_f) (2L+1) \mathcal{L}(B_0 + B_L, \omega) \quad (13a)$$

$$S_{\alpha}^{\perp}(Q, \omega) = j_0^2(Q_f) \mathcal{L}(B_0, \omega) + 2 \sum_{M=1}^{\infty} j_M^2(Q_f) \mathcal{L}(B_0 + B_M, \omega) \quad (13b)$$

mit

$$B_0 = [1 - J_0(Qd)]/\tau_0$$

$$B_L = L(L+1)/\tau_R$$

$$B_M = M^2/\tau_R$$

$$\mathcal{L}(B, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{B}{\omega^2 + B^2}$$

+

$$\int S_{\alpha} d\omega = 1 \quad \text{wegen} \quad \int \mathcal{L}(\omega) d\omega = 1 \quad \text{und}$$

$$j_0^2 + 2 \sum_{M=1}^{\infty} j_M^2 = 1 \quad \text{bzw.} \quad \sum_{L=0}^{\infty} (2L+1) j_L^2 = 1$$

wobei ρ = Radius der Rotation

τ_r = Relaxationszeit der Rotationsbewegung

d = Sprungweite

τ_D = Relaxationszeit der Schwerpunktsbewegung

Die Schwerpunktsdiffusionskonstante D berechnet sich daraus zu:

$$D = d^2 / 4 \tau_D \quad (14)$$

Vor Vergleich mit den Daten wurden die klassischen Streugesetze (13) mit dem in IV.1. (9) beschriebenen "Detailed Balance"-Faktor $\exp(1/2 \hbar \omega / k_B T)$ multipliziert.

- Streuformel für ein dichtes Gas

In /81/ wird von M. Nelkin und A. Ghatak ein klassisches Streugesetz für ein dichtes Gas angegeben, das auf der Lösung der Boltzmann'schen Stoßgleichung mit einem vereinfachten Streukern beruht. Die Vereinfachung besteht in der Annahme, daß nach jedem Stoß das betrachtete Teilchen seine gesamte Vorgeschichte vergessen hat und gemäß einer Maxwellverteilung in einen neuen Zustand überführt wird. Unter diesen Voraussetzungen läßt sich bis auf eine 1-dimensionale numerische Integration $S_{C1}(Q, \omega)$ analytisch angeben. Die Umformulierung für ein 2-dimensionales Problem (Oberfläche) läßt sich einfach durch Reduktion aller vektoriellen Größen und aller Integrationen auf 2D und durch Verwendung der 2D Maxwellverteilung im Streukern erreichen. Die funktionale Form des Ergebnisses bleibt dabei unverändert!

Man erhält:

$$S_{C1}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \left(\frac{I(Q, \omega)}{1 - (1/\tau) I(Q, \omega)} \right)$$

$$I(Q, \omega) = \pi^{-1/2} \int_0^\infty \exp(-u^2) (i\omega + 1/\tau + iQv_0 u)^{-1} du \quad (15)$$

wobei $v_0 = \sqrt{2k_B T / m}$ die mittlere thermische Geschwindigkeit der Teilchen mit der Masse m ist und $1/\tau$ die Bedeutung einer mittleren Stoßrate hat.

Diese Formel interpoliert zwischen einer Lorentzkurve und einer Gaußkurve, es gilt:

$$S_{cl}(\vec{Q}, \omega) \rightarrow \frac{1}{\pi} \frac{D Q^2}{\omega^2 + D Q^2} \quad (16)$$

$$D = v_0^2 \tau / 2 \quad (17)$$

für kleine Q und hohe Stoßraten d.h. auf längeren Wegen, die das Teilchen zurücklegt, verhält es sich, falls es genügend oft gestoßen wird, wie ein Teilchen, das einer einfachen Diffusionsgleichung (D = Diffusionskonstante) gehorcht. Andererseits sollte sich das Teilchen, falls es nur kleine Abstände bzgl. der mittleren freien Weglänge im Beobachtungsintervall zurücklegt, frei fliegend wie in einem idealen Gas verhalten. Dies spiegelt sich in den Grenzwert von $S_{cl}(\vec{Q}, \omega)$ für große Q -Werte bzw. kleine Stoßraten wider.

$$S_{cl}(\vec{Q}, \omega) \rightarrow (Q v_0 \pi^{1/2})^{-1} \exp(-\omega^2 / Q^2 v_0^2) \quad (18)$$

dies ist die Streuformel für ein ideales Gas in der klassischen Näherung. An dieser Stelle erkennt man, daß neben dem "Detailed Balance"-Faktor ein Rückstoßfaktor der Form $\exp(-\hbar^2 Q^2 / 8 M k_B T)$ als quantenmechanische Korrektur sinnvoll ist, da dadurch (17) in das exakte Streugesetz für ein ideales Gas /75/ übergeht. Es wurde daher folgender Ansatz für das Streugesetz gewählt:

$$S(\vec{Q}, \omega) = e^{\hbar \omega / 2 k_B T} e^{-\hbar^2 Q^2 / 8 M k_B T} S_{cl}(\vec{Q}, \omega) \quad (19)$$

Für schwere Moleküle wie Benzol ist der Rückstoßfaktor allerdings bei vom SV5c erreichbaren Q -Werten numerisch unwichtig. Mit diesem Ansatz konnte in /82/ die Streuung von Wasserstoff unter hohem Druck mit Erfolg beschrieben werden.

Formel (18) hat noch den Nachteil, daß keine Rotationsfreiheitsgrade des Moleküls bei der Herleitung berücksichtigt wurden.

Dieser Nachteil läßt sich nachträglich durch Anwendung des Teller'schen Konzeptes des Massentensors für Moleküle mit Rotationsfreiheitsgraden mildern /83/. Statt die Rotationsfreiheitsgrade explizit zu berücksichtigen wird die Masse des streuenden Moleküls durch einen Tensor ersetzt, der die Tatsache berücksichtigt, daß beim Stoß mit einem Neutron ein Atom an der Peripherie des Moleküls nicht nur durch Verschieben des ganzen Moleküls, sondern auch durch eine Drehung reagieren kann. Eine weitere Vereinfachung ergibt sich durch Ersetzen der Tensormasse $\tilde{M}$ durch eine effektive Masse $M_{\text{eff}} = \frac{1}{d} \text{Spur} (\tilde{M}^{-1})$ /84/, wobei

$$(\tilde{M}^{-1})_{ii} = \{ r_j^2/I_k + r_k^2/I_j + 1/M_0 \}$$

ist, mit $\vec{r}$ = Schwerpunktsabstand des streuenden Atoms, I_k = k-te Komponente des Trägheitsmoments, M_0 = Molekülmasse. Es ergibt sich also immer eine gegenüber M_0 kleinere effektive Masse M_{eff} , bei Benzol liegt die Verringerung bei etwa 60 %.

In der oben angegebenen Form sind die Streugesetze (13, 19) geeignet die quasielastische Streuung für Moleküle auf parallel zur Streuebene ausgerichteten Oberflächen zu beschreiben. Die in dieser Arbeit verwendeten mikrokristallinen Graphitsubstrate verlangen noch eine Mittelung über die Winkelverteilung der Kristallite. Speziell für Carbopack ist diese Verteilung isotrop und man erhält:

$$\bar{S}(Q, \omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \cos \vartheta S(Q \cos \vartheta, \omega) d\vartheta \quad (20)$$

Für Grafoil ist noch eine Winkelverteilungsfunktion $g(\vartheta)$ vgl. III im Integral (19) zu berücksichtigen. Es ist jeweils nur die Projektion des Impulsübertrages auf die Oberfläche $Q \cos \vartheta$ wirksam. Da die Breite von (13) wie von (19) mit abnehmenden Q abnimmt, erscheinen alle quasielastischen Linien aufgrund dieser Mittelung schmaler als bei perfekter Ausrichtung der Kristallite bzw. in 3-dimensionalen

Systemen mit vergleichbaren Diffusionskonstanten⁺.
Ein Vergleich der mit diesen Streugesetzen berechneten
theoretischen Flugzeitspektren und eine Diskussion der
Anwendbarkeit bzw. der Entscheidbarkeit für oder gegen
ein bestimmtes Modell folgt im nächsten Abschnitt.

⁺ Soweit wurden die Adsichten als rein 2-dimensionale
Systeme betrachtet, für die quasielastische Streuung
erscheint dies ausreichend. Da Anregungen von Bewegun-
gen senkrecht zur Oberfläche eher den Charakter eines
Oszillators im Bereich 5 meV - 10 meV haben sollten,
erhält man, unter der Annahme der Unabhängigkeit der
Bewegungen senkrecht von denen parallel zur Oberfläche,
als Gesamtstreugesetz die Faltung der oben beschriebe-
nen Streugesetze mit dem Streugesetz der Bewegung senk-
recht zur Oberfläche $S \sim \delta(\omega)$ + inelast. Anteil die
Faltung mit der δ -Funktion reproduziert die oben be-
schriebenen Streugesetze, der Rest gibt Anlass zu in-
elastischer Intensität um ca. 5 meV, die auch beob-
achtet wird, jedoch hier nicht weiter untersucht wird,
daher ist die Anwendung der Streugesetze (13), (15)
ausreichend.

(iii) Anpassung der Modelle an die Meßdaten

Um einen Vergleich der verschiedenen Modelle bzgl. ihrer Anwendbarkeit auf die Beschreibung des Systems Benzol auf Graphit und Werte für die Diffusionskonstante zu erhalten, wurden die freien Parameter in den theoretischen Streugesetzen durch ein Fitprogramm so bestimmt, daß sich eine möglichst gute Übereinstimmung mit den Meßdaten ergab. Die Daten wurden dazu in einer Form verwendet, in der jeweils die Signale von 3 aufeinanderfolgenden Detektoren zusammengefaßt waren. Es wurden gleichzeitig Daten von 6 verschiedenen mittleren Streuwinkeln (23° , 30° , 43° , 108° , 134°) im Bereich von $-1.7 \text{ meV} < \Delta E < +0.7 \text{ meV}$ Energieübertrag gefittet. Die Daten mit $\vartheta = 108^\circ$ und $\vartheta = 134^\circ$ wurden doppelt gewichtet, außerdem wurde bei ihnen ein Fenster um die Stelle der elastischen Linie ausgespart, da hier große Fehler in den Daten unter anderem durch die oben schon erwähnte Verzerrung der elastischen Linienform, die bei großen Winkeln besonders stark in Erscheinung tritt, auftreten. Die Integrationen (15) und (20) wurden numerisch durchgeführt, in der L bzw. M Summe in (13a,b) wurden alle Terme mit $L, M \leq 8$ berücksichtigt.

Ein direkter Vergleich der Daten mit der Theorie ist nur unter Berücksichtigung der Auflösungsfunktion des Instruments möglich. Daher wurden alle Theoriewerte vor Vergleich mit den Daten mit der elastischen Linie der entsprechenden 100 K Messung (feste Phase) gefaltet (vgl. Abb. 29). Diese etwas unkonventionelle Wahl der Auflösungsfunktion hat den Vorteil, daß hierdurch automatisch alle eventuell vorhandenen Auflösungsverschlechterungen durch Mehrfachstreueffekte in der Probe (vgl. Anhang A3) mitberücksichtigt werden. Mit den so durch "Fitten" jeweils als optimal bestimmten Parametern wurden für 6 über den gesamten zugänglichen Winkelbereich verteilte Streuwinkel Daten und Theorie graphisch gegenübergestellt.

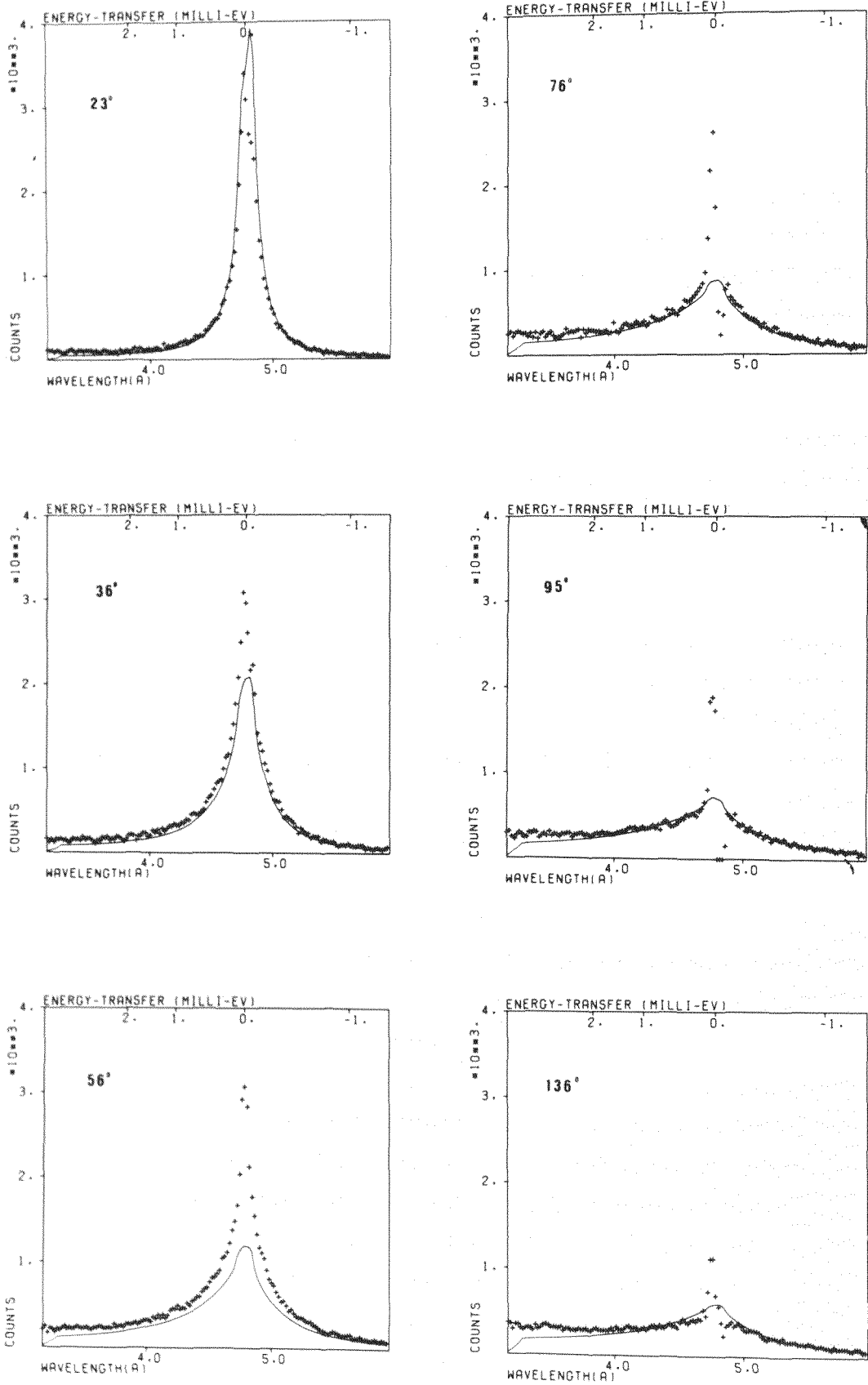


Abb.: 30

Vergleich der Meßdaten (C_6H_6 auf Carbopack, $T = 200$ K, $\theta = 0.8$) mit dem Filtergebnis für das Streugesetz (13b).

In Abb. 30 ist das Fitergebnis für die Theorie (13b) - Rotationsdiffusion um eine Achse - den Daten für C_6H_6 auf Carpack B bei 200 K gegenübergestellt, hierbei waren

$d = 2.5 \text{ \AA}$ = Abstand H-Atome-Molekülschwerpunkt, $g = 2.46 \text{ \AA}$ = Gitterkonstante der Graphitoberfläche gesetzt und $\hbar/\tau_D$ wurde zu $\hbar/\tau_D = 0.37 \text{ meV}$ und $\hbar/\tau_R$ zu $\hbar/\tau_R = 0.12 \text{ meV}$ aus der Fit-Optimierung bestimmt.

Abb. 31 zeigt dieselben Daten in Vergleich mit dem besten Fit der Theorie (15) - Streuung eines dichten Gases -.

Wobei $M_{\text{eff}} = 50 \text{ amu}$ und $\hbar/\tau = 1.9 \text{ meV}$ war. Die Masse M_{eff} ist als effektive Masse im oben erläuterten Sinn zu verstehen, der Einfluß dieses Parameters auf die Güte der Übereinstimmung ist jedoch im Bereich $30 \text{ amu} < M_{\text{eff}} < 78 \text{ amu}$ gering, es existiert allerdings eine Kopplung des optimalen Wertes für $\hbar/\tau$ an M_{eff} durch die Bedingung, daß die Diffusionskonstanten (17) mehr oder weniger konstant bleibt.

Die theoretischen Kurven beider Modelle unterscheiden sich nur geringfügig. Das Streugesetz (13b) kann allerdings die Flanken der Linie bei Energieüberträgen über 1 meV etwas besser wiedergeben. Auffälliger als diese Differenz ist, daß bei mittleren Streuwinkeln im Bereich um $40^\circ - 50^\circ$ beide theoretischen Kurven zu geringe Intensität haben. Dies kann zum Teil zwar unter Umständen durch in den Daten noch vorhandene Reste von elastischen Linien, hervorgerufen durch unvollkommenes Abziehen, erklärt werden, jedoch scheint zumindest bei 56° Streuwinkel auch unter Berücksichtigung dieser Tatsache noch eine Diskrepanz übrig zu bleiben. Die Daten bei größeren Streuwinkeln $\vartheta \geq 76^\circ$ zeigen die Schwierigkeiten beim Differenzbilden an den Stellen der elastischen Linie noch ausgeprägter. Bei Streuwinkeln um $\vartheta = 90^\circ$ muß bei diesen quasielastischen Spektren auch, anders als bei allen anderen hier erörterten Fällen (vgl. Anhang A3), mit Mehrfachstreuung gerechnet werden. Da die quasielastische Streuung in Vorwärtsrichtung sehr intensiv ist und sich nur auf ein kleines Energiefenster um $\Delta\omega\hbar = 0$ konzentriert, ist in der Nähe des 002 Reflexes von Graphit mit quasielastischer Streuung der

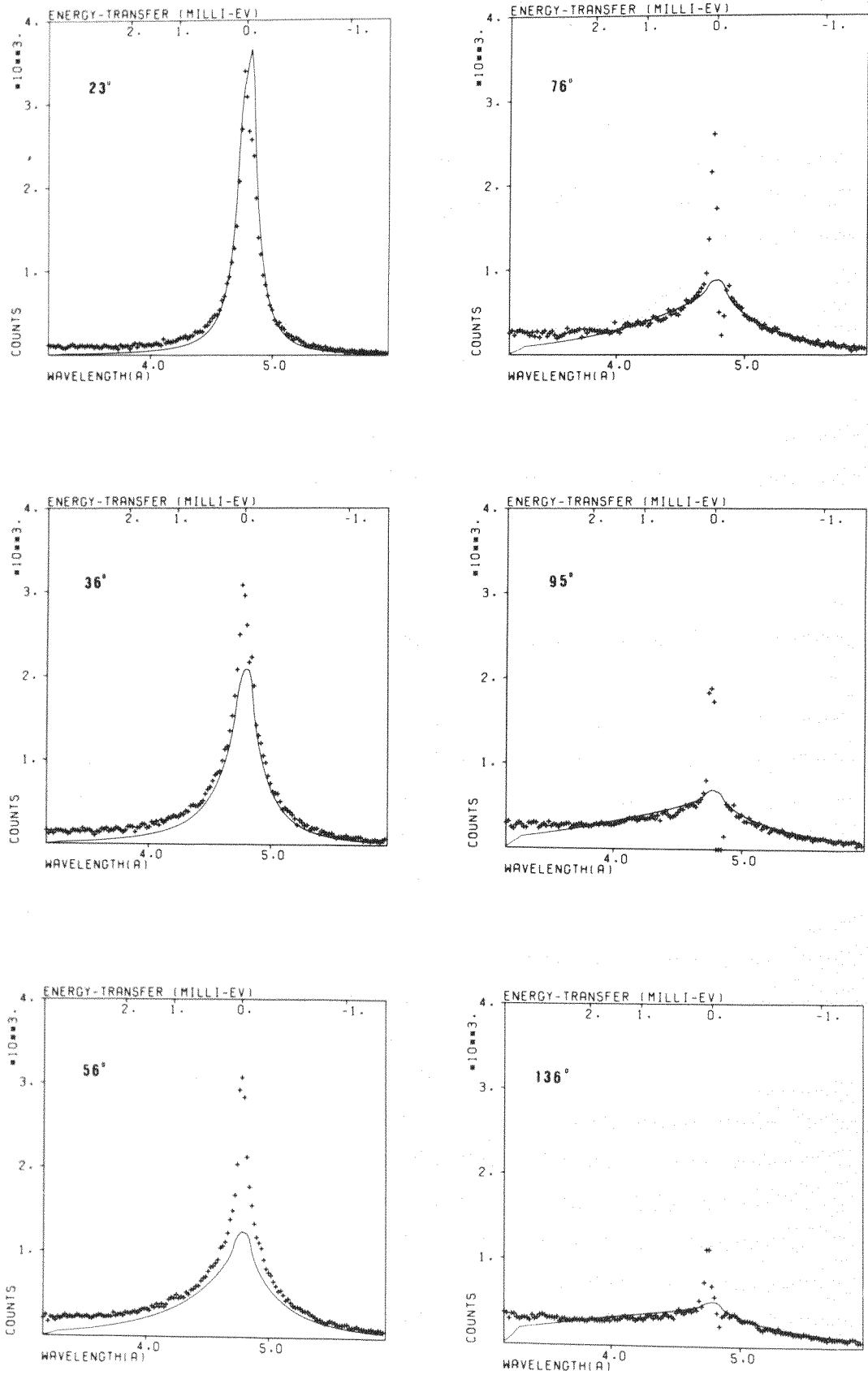


Abb.: 31

Vergleich der Daten (wie in Abb. 30) mit dem Fitergebnis für das Streugesetz (15).

002 reflektierten Neutronen zu rechnen. Eventuell sind die beobachteten Effekte bei $\Delta h \omega \approx 0$ für $\vartheta = 76^\circ$ und $\vartheta = 95^\circ$ ($\vartheta = 56^\circ$) zum Teil auch darauf zurückzuführen.

Insgesamt gesehen sind sich also beide Modelle (13b) und (15) sehr ähnlich. Eine einfache Lorentzkurve mit einer Breite $\sim DQ^2$ wie sie sich aus einer einfachen Diffusionsdifferentialgleichung ergibt und das Fitergebnis für (13a) wo durch Auflaufen von $1/\tau_R \rightarrow 0$ praktisch nur eine Lorentzkurve übrig bleibt sind den in Abb. 30/31 gezeigten Kurven immer noch recht ähnlich, die allgemeine Übereinstimmung Daten-Theorie ist jedoch deutlich schlechter. Um etwas über die Temperaturabhängigkeit der quasilelastischen Streuung zu erfahren, wurde eine Messung von Benzol auf Grafoil bei 300 K herangezogen. Abb. 32 zeigt den Vergleich der Theorie (15) mit den Daten für $M = 50$, $\hbar\epsilon = 0.98$ meV, was etwa einer Verdreifachung des Diffusionskoeffizienten (17) gegenüber (200 K/Carbopack) entspricht. Die Übereinstimmung ist besser als in den vorhergehenden Abbildungen, und die Fehler in den Daten um die elastische Stelle sind deutlich geringer. Dies ist ein Ausdruck der Tatsache, daß Grafoil wegen der besseren Orientierung weniger Neutronen am 002-Reflex streut, daher eine geringere Grundabsorption zeigt und wegen der kleineren Aufnahmekapazität für Benzol auch eine kleinere Änderung der Absorption und ggf. kleinere Mehrfachstreuung hat.

Der Fit einer 200 K Messung von Benzol auf Grafoil liefert unter denselben Bedingungen $\hbar\epsilon = 2.3$ meV, was eingedenk der Schwierigkeiten an den elastischen Stellen und der Unsicherheit in der Winkelverteilungsfunktion $g(\vartheta)$ für Grafoil als übereinstimmend mit dem Wert $\hbar\epsilon = 1.9$ meV für den Fit der Carbopackdaten angesehen werden kann.

Bei $\theta = 0.5$ zeigt sich eine deutliche Verbreiterung der quasielelastischen Linien; eine genauere Bestimmung der Diffusionskonstante war jedoch hier wegen des Fehlens zuverlässiger Daten im Bereich der elastischen Stellen nicht möglich.

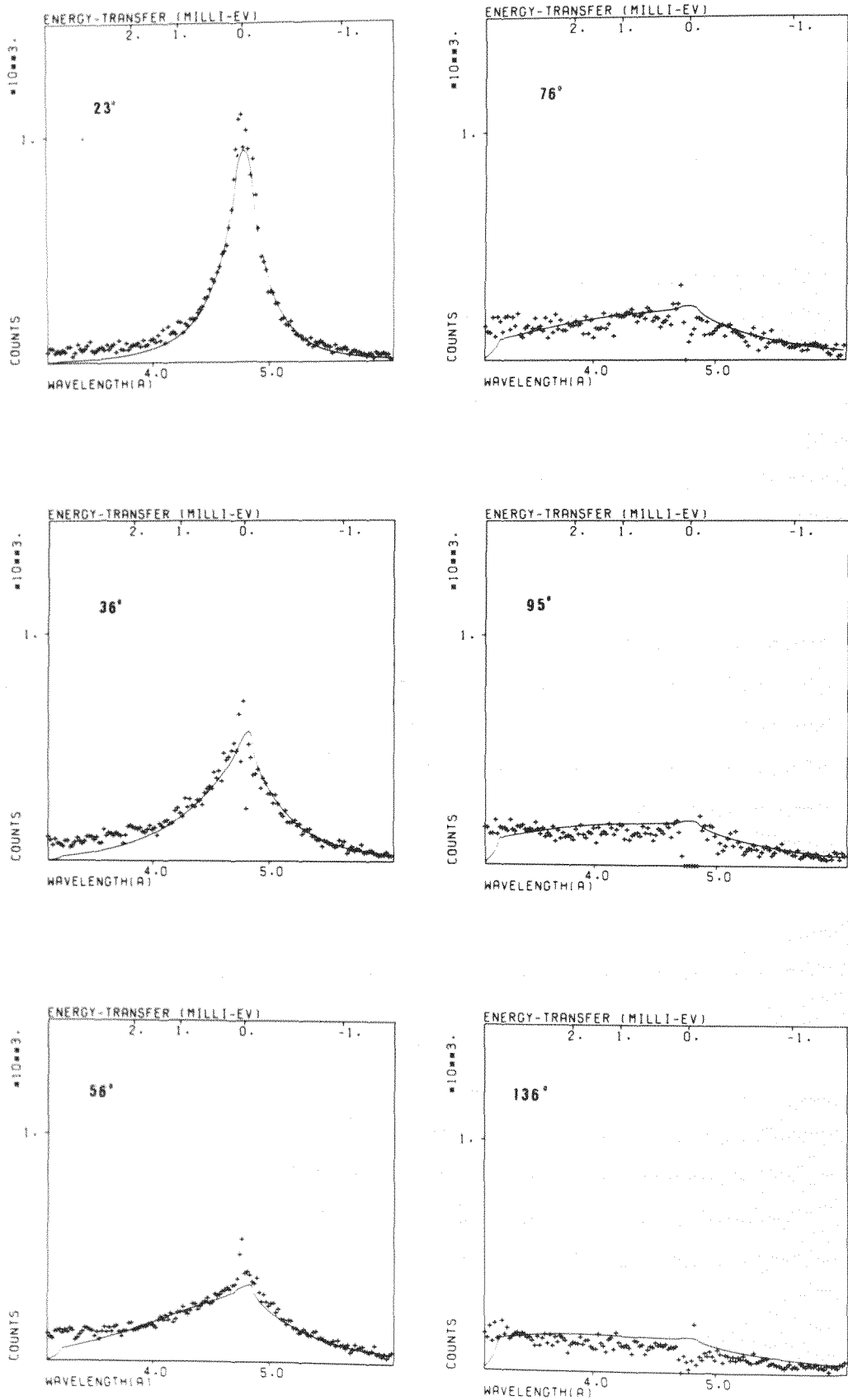


Abb. 32

Vergleich der Meßdaten (C_6H_6 auf Grafoil, $T = 300\text{ K}$, $\theta = 0.8$) mit dem Fitergebnis für das Streugesetz (15).

Abb. 33 schließlich zeigt zum Vergleich Meßdaten für flüssiges Benzol ($T = 288 \text{ K}$), wobei wiederum der Versuch gemacht wurde, die Daten mit (15) zu fitten ($M = 50$, $\hbar/\tau = 5.6 \text{ meV}$). Grob qualitativ läßt sich eine Übereinstimmung erreichen, bei größeren Energieüberträgen macht sich schon die durch vibronische und libronische Bewegungen in der Flüssigkeit hervorgerufene Intensität bemerkbar.

Zum Schluß sei nun noch eine Tabelle der mit Hilfen von (14) - Schwerpunktsdiffusion - oder (17) berechneten Diffusionskonstanten angegeben.

Messung	Formel	T [K]	θ (BET)	D [$10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$]
CPB200.BEN	13a	200	0.8	9.3
"	13b	"	"	8.5
"	15	"	"	11.5
GRN200.BEN	15	"	"	9.4
GRN300.BEN	15	300	"	33
CB5200.BEN	15	200	0.5	15
BENZOL.LIQD	15	288	-	5.6

Falls man die beiden Grafoilmessungen GRN200.BEN und GRN300.BEN zur Berechnung einer Aktivierungsenergie für D unter Unterstellung eines Arrheniusverhaltens benutzt, so erhält man $\Delta E = 65 \text{ meV}$.

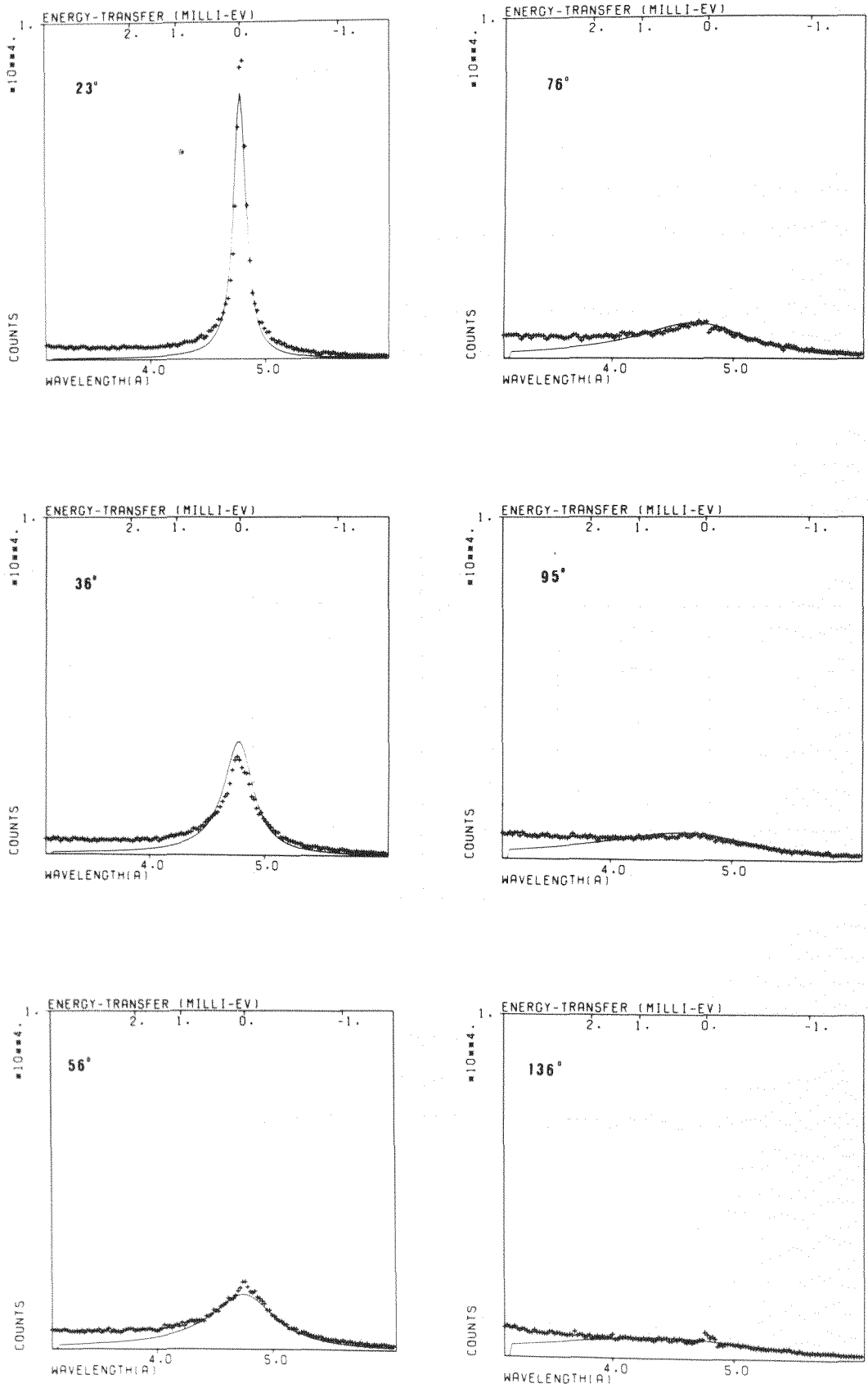


Abb.: 33

Quasielastische Streuung von flüssigem Benzol (C_6H_6) bei Raumtemperatur (288 K) und Vergleich mit einem Fitergebnis für das Streugesetz (15).

(iv) Diskussion

Im Folgenden werden die Schlüsse, die man aus dem vorliegenden Datenmaterial ziehen kann, erläutert.

Das Modell (13b), Rotationsdiffusion um eine Achse (so wie es hier benutzt wurde ist diese Achse die 6-zählige Achse des Benzolmoleküls) mit unabhängig dazu stattfindender Sprungdiffusion, liefert die beste Übereinstimmung mit den Daten. Die Voraussetzungen der Herleitung sind bei dem hier vorliegenden System wahrscheinlich nur schlecht erfüllt. Unabhängigkeit von Rotations- und Schwerpunktsbewegung ist bei dem mittleren Abstand in dem die Moleküle in der Schicht vorliegen und den Wechselwirkungspotential, das ihnen unterstellt werden kann (vgl. IV.3.ii) nicht zu erwarten. D.h. die Aufspaltung der charakteristischen Relaxationszeiten in eine reine Schwerpunktsrelaxationszeit τ_D und eine reine Relaxationszeit τ_R ist daher bei der Interpretation der Fit-ergebnisse nicht zu wörtlich zu nehmen. Die Tatsache, daß τ_D etwa 3mal kleiner ist als τ_R deutet schon darauf hin, daß in τ_D ein Teil rotationsartiger Bewegungen schon berücksichtigt worden ist. Die inkohärente Streuung spiegelt ja nur die Bewegung eines einzelnen Protons wider, dessen Dynamik wird nun zwar dadurch, daß es den Rest eines Benzolmoleküls als "Anhängsel" hat, stark beeinflusst, jedoch ist zu erwarten, daß in Phasen hoher Dichte (Flüssigkeit), d.h. bei einer Molekülumgebung deren Wechselwirkung quasifreie Molekülbewegungen in genügend kurzen Zeiten (z.B. klein gegen einen Rotationsumlauf) merklich stören kann, viele Aspekte der Protonenbewegung einfach dadurch beschrieben werden können, daß das Proton mit $\langle x^2 \rangle \sim t$ seinen Platz verläßt, d.h. diffundiert. Dies wird durch die ebenfalls recht gute Übereinstimmung der Theorie (15) mit den Daten untermauert, die Details des Modells (Stoßkern) sind auch hier unrealistisch aber auch nicht so wichtig; entscheidend ist, daß (15) zwischen einer diffusiven Lorentzlinie für längere Zeiten und größere Abstände bzw. einer gasartigen Gaußkurve für kurze Abstände bzw. Zeiten interpoliert und der anhängende Molekülrest durch eine effektive Masse beschrieben wird. Der

Hauptmangel dieser Theorie dürfte sein, daß bei dem gasartigen (Gaussischen) Verhalten nicht berücksichtigt wird, daß das Proton in wechselwirkungsfreien Zeitabschnitten auf wegen der Molekülrotation gekrümmten Bahnen fliegt. Dieser Mangel ist in (13b) etwas gemildert, jedoch ist wegen der Vermischung der Rotations- bzw. Translationsbewegungen des Moleküls für längere Zeiten im System größerer Dichte eine einfache physikalische Interpretation des Unterschieds von τ_D und τ_R nicht mehr möglich. Insbesondere wird τ_D nicht mehr der Schwerpunktsdiffusion des Moleküls entsprechen, sondern eher einen Diffusionskoeffizienten für die oben erwähnte $\langle x^2 \rangle \sim t$ Protonbewegung widerspiegeln. Falls man die nach (14) bzw. (17) berechneten Diffusionskoeffizienten (Tab. 5) für (13b) bzw. (15) angepaßt an die Messung C_6H_6 auf Carbo-pack bei 200 K vergleicht, so stellt man eine recht gute Übereinstimmung fest, (13b) liegt 15 % unterhalb, (15) 15 % oberhalb von $D = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$. Dies unterstützt die obige Interpretation stark. Eingedenk der oben diskutierten Eigenschaften beider Theorien wurden weitere Diffusionskoeffizienten trotz etwas schlechterer Gesamtübereinstimmung der Daten, der Einfachheit halber mit (15) bestimmt. Dabei ergibt sich ein temperaturbedingter Anstieg der Diffusionskonstanten, der einer Aktivierungsenergie von 65 meV entspricht; ebenso steigt die Diffusionskonstante an, falls der Bedeckungsgrad sinkt, was auf die schon in III gesehene Dichteverringering mit sinkendem Bedeckungsgrad zurückzuführen ist.

Der so bestimmte Diffusionskoeffizient für flüssiges Benzol $D = 5.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ stimmt mit dem aus /84/ entnommenen " D " = $6.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ zufriedenstellend überein, die Aktivierungsenergie für " D " aus dieser Arbeit ist etwa 70 meV. Dieses ebenfalls mit inkohärenter Neutronenstreuung bestimmte " D " bezieht sich also auch in dem oben diskutierten Sinn auf die Bewegungen eines bestimmten Protons und ist dementsprechen etwa eine halbe Größenordnung größer als der Selbstdiffusionskoeffizient für Benzol /85,84/. Der Wert für den Selbstdiffusionskoeffizienten würde der Schwerpunktsdiffusion in (13) bei wörtlicher Interpretation des Modells entsprechen.

Zusammenfassend ist also zu sagen, daß sich C_6H_6 auf Graphit in der Hochtemperaturphase flüssigkeitsähnlich verhält (fluide Phase). Der scheinbare Diffusionskoeffizient ist mit $D = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ etwa doppelt so groß wie der von flüssigem Benzol bei 288 K, die Aktivierungsenergie für "D" ist in beiden Fällen von der gleichen Größenordnung.

3. Dynamische Eigenschaften der Tieftemperaturphase von adsorbiertem Benzol

(i) Meßdaten

Messungen in der Tieftemperaturphase des Systems Benzol auf Graphit wurden bei einer Temperatur von 100 K sowohl mit der Grafoil- wie auch mit der Carbopack-Probe durchgeführt. Die Temperatur 100 K liegt deutlich unter dem Phasenübergang bei etwa 150 K, andererseits aber noch so hoch, daß eine ausreichende thermische Besetzung von Zuständen im Bereich der zu erwartenden Anregungen ($\hbar\omega \lesssim 20 \text{ meV}$) vorliegt. Dies ist nötig, da mit dem Spektrometer SV5c bei einer Einfallswellenlänge von $\lambda_0 = 4.78 \text{ \AA}$ inelastische Prozesse mit $\hbar\omega > 3.5 \text{ meV}$ ausschließlich in der Energiegewinnstreuung der Neutronen - d.h. Abregung einer entsprechenden Energiemode des Systems - beobachtet werden können. Das Benzol wurde in der protonenhaltigen Form C_6H_6 verwendet, so daß die dynamischen Eigenschaften des Systems aus der inkohärenten inelastischen Streuung der Protonen entnommen werden können. Die direkte Messung von Anregungen (z.B. Phononen) einer vorwiegend kohärent streuenden Schicht (C_6D_6), etwa mit einem Dreiachsenspektrometer, ist wegen der auch beim Grafoil vorhandenen völligen Orientierungsunordnung bzgl. der c-Achse und ersten Intensitätsproblemen kaum erfolgversprechend.

Der intensitätsreichste Teil aller hier beschriebenen Spektren ist eine alles bei weitem überragende elastische Linie (vgl. Abb. 29). Dehnt man nun den Maßstab um einen Faktor $\approx 10^2$, so wird die inelastische inkohärente Streuung der Schicht sichtbar (Abb. 34, 35).

Die Prozedur des Abziehens ist für die inelastische Streuung bei weitem nicht so kritisch wie für die elastische, da wegen des großen inkohärenten Streuquerschnitts des Protons ($\sigma_{inc} = 81$ barn) und der rein kohärenten Streuung des Graphits die Schichtstreuung von der gleichen Größenordnung wie die inelastische Untergrundstreuung des Graphits ist. Jedoch ist die absolute Zählrate so gering, daß Meßzeiten von bis zu mehreren 100 h pro Messung nötig waren. (Die Streuung der warmen (Raumtemperatur) Eintrittsfenster des Kryostaten aus Aluminium wurde durch Verlegen dieser Fenster weit vor bzw. hinter den Probenort und Abschirmung bzgl. der Detektoren mit Cd-Blech eliminiert.)

Die inelastische Streuung der C_6H_6 -Schicht ($\theta = 0.8$) auf Carbopack B ist in Abb. 34 für mehrere Streuwinkel (30° , 100° , 140°) dargestellt. Die inelastische Streuung ist eine feinstrukturlose⁺ Verteilung mit einem Maximum bei etwa 6 meV Energieübertrag und einem maximalen Energieübertrag von etwa 15 meV. Zum Vergleich zeigt Abb. 35 die Streuung einer Benzolschicht ($\theta = 0.8$) auf Grafoil. Das Gewicht der Verteilung hat sich etwas zu größeren Energien hin verschoben. Dieser Unterschied ist auf die andere Winkelverteilung zurückzuführen (s.u.). Die bei vergleichbarer Meßzeit schlechtere Statistik und das kleine Signal im Vergleich zu Abb. 34 spiegelt die geringere spezifische Oberfläche des Grafoils wider.

Das Intensitätsverhältnis von elastischer zu inelastischer Streuung sowie das Ansteigen der inelastischen Intensität zu hohen Streuwinkeln, das einem Faktor $Q^2 e^{-2W}$ (vgl. IV.1. iii) zugeordnet werden kann, wobei der Einfluß des Debye-Waller-Faktors den Q^2 -Anstieg noch nicht überkompensiert, deutet darauf hin, daß die inelastische Intensität von gitterschwingungsartigen Bewegungen der Moleküle hervorgerufen wird. Dies wird natürlich auch durch die in III bestimmte

⁺D.h. keine signifikant von statistischen Fluktuationen zu unterscheidende Feinstruktur.

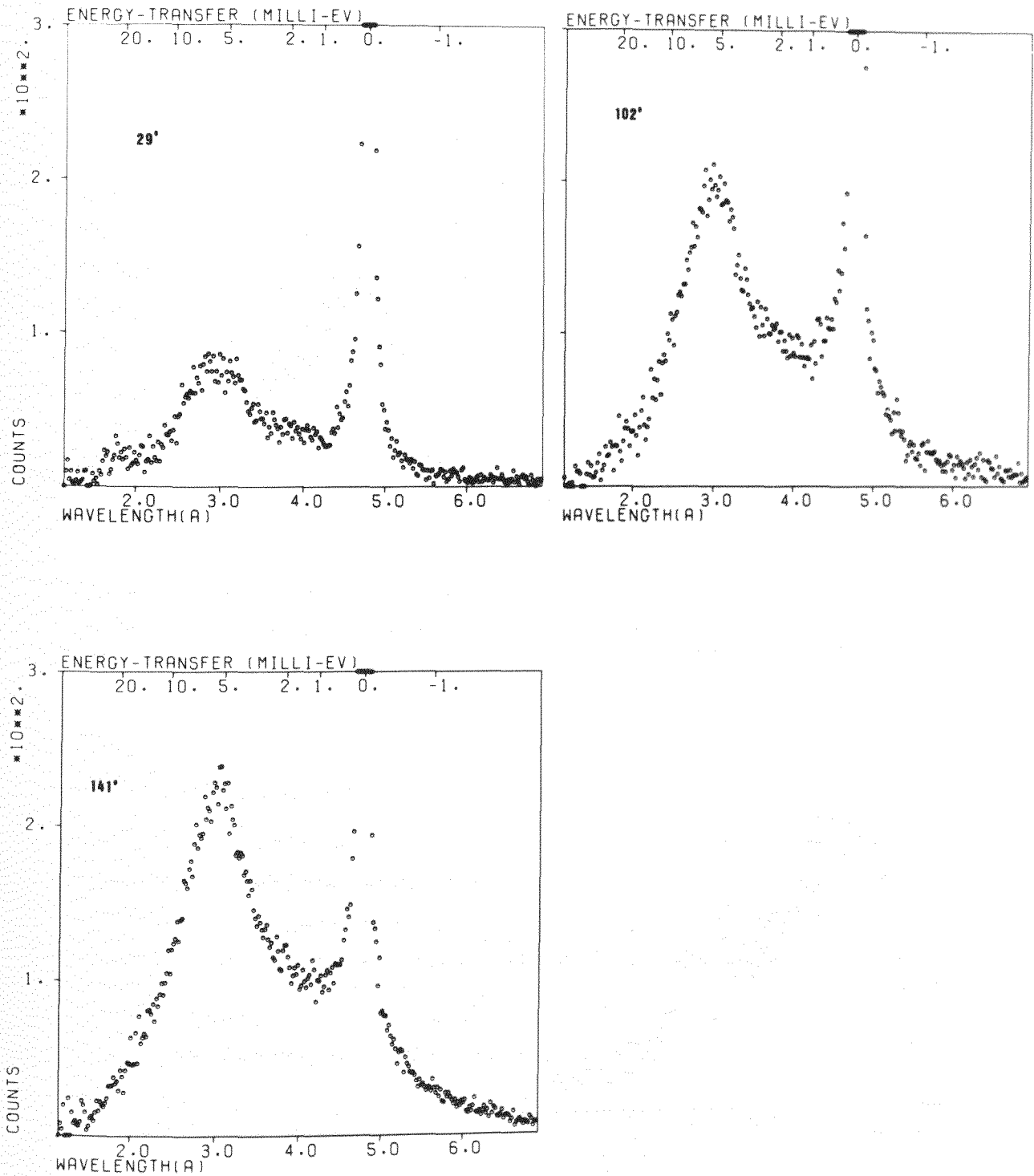


Abb.: 34

Inelastische Streuintensität von C_6H_6 auf Carbopack ($\theta = 0.8$) bei $T = 100$ K,
d.h. in der epitaktischen Phase.

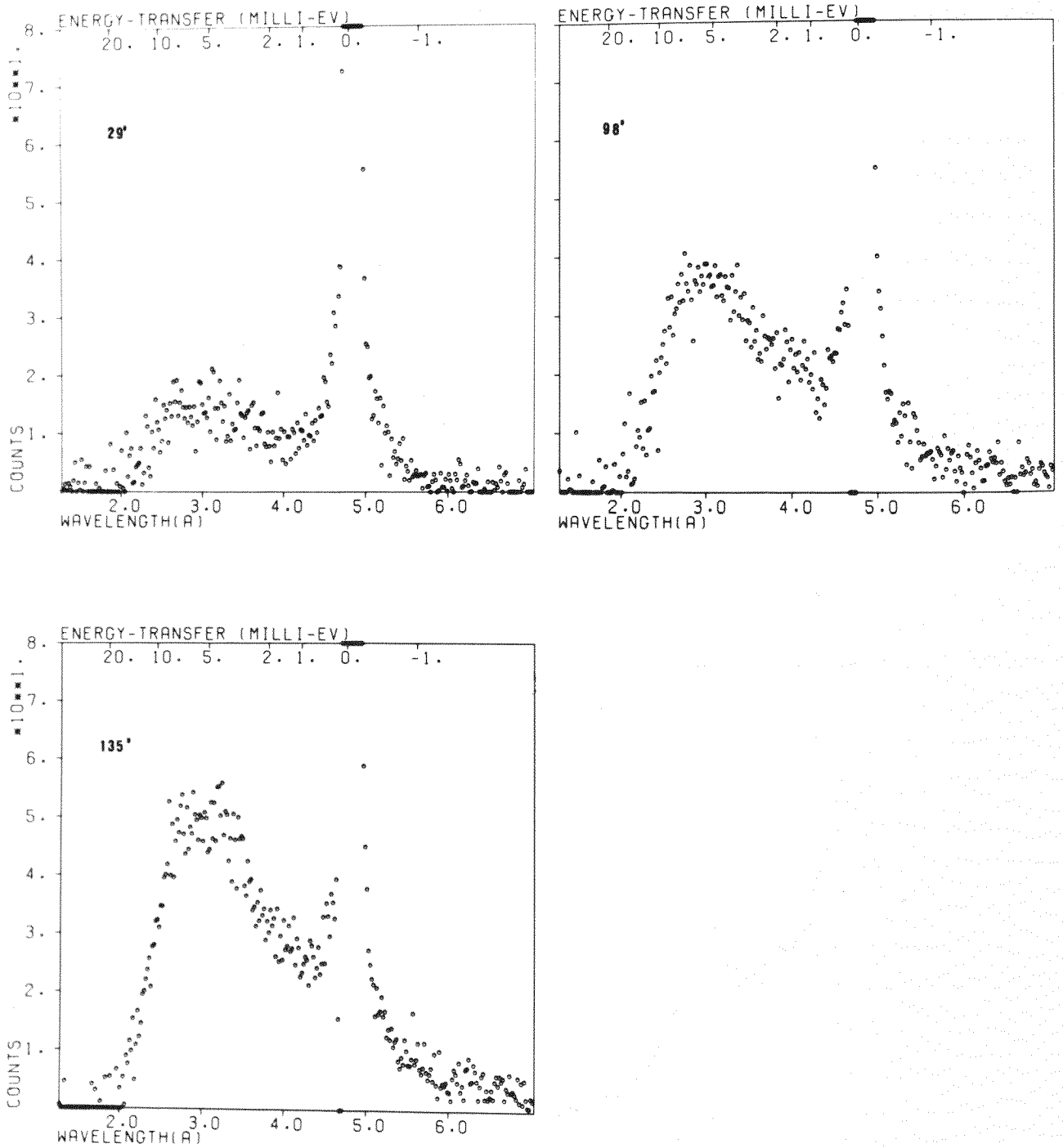


Abb.: 35

Inelastische Streuung von C_6H_6 ($\theta = 0.8$, $T = 100$ K) auf Grafoil.

Struktur dieser Phase nahegelegt. In den folgenden Kapiteln wird diese inelastische Streuintensität mit entsprechenden Modellrechnungen ermittelt.

(ii) Modell zur Berechnung der Dynamik der $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ Benzol-schicht

Der erste Schritt zur Berechnung der inkohärenten inelastischen Streuung der in III bestimmten Schichtstruktur für Benzol auf Graphit in der Tieftemperaturphase ist das Aufstellen eines Modells, mit dessen Hilfe die Gitterschwingungen der Schicht in (quasi)-harmonischer Näherung berechnet werden können. Wir machen hierzu die folgenden in der Gitterdynamik für Molekulkristalle geläufigen Annahmen /12/⁺:

- das C_6H_6 -Molekül ist starr d.h. es werden nur externe Schwingungen berücksichtigt, °
- Die intermolekulare Wechselwirkung kann durch Überlagerung von Paarpotentialen zwischen den einzelnen Atomen verschiedener Moleküle approximiert werden.

Zusätzlich wurden zur Berücksichtigung des Substrates folgende Annahmen gemacht:

- Die Wechselwirkung zwischen einem Admolekül und der Graphitunterlage kann durch die Überlagerung von Paarpotentialen zwischen den einzelnen Atomen des Moleküls und den Graphit-Kohlenstoffatomen beschrieben werden,
- die Unterlage (d.h. das Graphitgitter) wird nur als starres externes Potential berücksichtigt*.

⁺ In /12/ wird auch die Berechtigung der Annahme eines starren Moleküls diskutiert, für den sicherlich ungünstigeren Fall des Hexamethylentetramins ergeben sich durch diese Annahme Fehler bis zu 10 % in den Frequenzen.

* Der Einfluß der Ankopplung der Dynamik des Substrats an Adsicht wird in IV.3.iv diskutiert.

° Aber andererseits nicht so starr, daß die zu $\dot{n}_i, \dot{n}_j$ proportionalen, aus den Zwangskräften resultierenden Potentialanteile berücksichtigt werden müßten (vgl. Anhang 6).

Unter diesen Voraussetzungen wurden in /86,87/ bereits die Schwingungsmoden eines einzelnen C_6H_6 Moleküls auf der Basalebene von Graphit berechnet. Dieser Fall scheint aber einerseits wegen der in III (für $\theta = 0.5$) beobachteten Tendenz der Moleküle Inseln der $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ Struktur zu bilden, andererseits wegen großer Intensitätsproblemen bei extrem niedrigen Bedeckungsgraden nicht experimentell beobachtbar zu sein. Nichtsdestoweniger sind diese Arbeiten eine wertvolle Quelle für die Wechselwirkungspotentiale (Parameter) der Graphit-Molekül Wechselwirkung. Es wurden Lennard-Jones, (6-12)-Potentiale, für die Paarwechselwirkung verwendet, deren Parameter aus semiempirischen Kombinationensregeln bestimmt wurden, wobei die $C_{Gr} - C_{Gr}$ Wechselwirkung für Kohlenstoffatome aus verschiedenen Schichten aus makroskopischen Eigenschaften von Graphit geschlossen wurden. Die Parameter, umgerechnet auf die in dieser Arbeit benutzte Einheit, sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt /87/.

$$V_{ij}(r) = E_{ij} \left\{ (R_{ij}/r)^{12} - 2(R_{ij}/r)^6 \right\}$$

ij	$E_{ij} \text{ [eV]}$	$R_{ij} \text{ [\AA]}$
$C_M \dots C_G$	2.956×10^{-3}	3.71
$H_M \dots C_G$	2.819×10^{-3}	3.21

(21)

Da für die intermolekulare Wechselwirkung in der Literatur Parameter für (6-exp)-Potential angegeben werden, und sich schon für verwandte Probleme bewährt haben, wurde für die intermolekularen Paarpotentiale der Ansatz (22) gewählt.

$$V_{ij}(r) = A_{ij} \exp(-B_{ij}r) - C_{ij}/r^6 \quad (22)$$

Die Angaben der entsprechenden Parameter A_{ij} , B_{ij} , C_{ij} für aromatische Moleküle (speziell Benzol) basieren alle auf einer Arbeit von D.E. Williams /88,89/.

Die meisten der in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen basieren auf durch Anpassung an optische Daten etwas modifizierten Parametersätze, Taddei et al., /90/:

ij	A_{ij} [eV]	B_{ij} [$\text{\AA}^{-1}$]	C_{ij} [$\text{\AA}^6$]
H...H	98 (149)	3.738 (3.787)	1.15 (1.92)
H...C	382 (425)	3.699 (3.669)	5.54 (6.52)
C...C	3413 (2860)	3.610 (3.611)	24.6 (19.3)

Im Folgenden beziehen wir uns auf die
nicht geklammerten Werte als Parametersatz 1 (22a),
auf die geklammerten Werte als Parametersatz 2 (22b).

In /91/ wurde die inkohärente inelastische Streuung von festem Benzol (80 K) im Bereich $1 \text{ meV} < \hbar\omega < 20 \text{ meV}$ mit der unter Benutzung von (22) berechneten 1-Phononstreuung verglichen. Trotz einiger quantitativer Diskrepanzen war die qualitative Übereinstimmung von Experiment und Theorie recht gut. An einen C_6D_6 Kristall gemessene Dispersionskurven ($T \approx 100 \text{ K}$) lassen sich ebenfalls einigermaßen zufriedenstellend mit Williams' Parametersatz beschreiben /92/, wobei sich zeigt, daß auch mit einem durch "Fitten" bestimmten modifizierten Parametersatz mit zum Teil drastisch geänderten Werten nur eine vergleichbare Übereinstimmung erhalten wird. Dies sowie die Angabe der 2 Parametersätze in /90/ (22) zeigt, daß die Parameter untereinander offenbar stark korreliert sind, und daß andererseits wesentliche qualitative Eigenschaften der Spektren offensichtlich durch die Struktur des Systems und des Wechselwirkungsansatzes und nicht so sehr durch die Details der Potentialform von V_{ij} bestimmt sind. Theoretisch wird die näherungsweise Gültigkeit der Williams'-Parameter für Benzol und ähnliche Moleküle zumindest für die Dispersionsenergie (r^{-6} Anteil), hervorgerufen durch die Wechselwirkung fluktuierender Dipole (Van der Waals WW),

im Bereich $7.9 \text{ \AA} < r < 10.6 \text{ \AA}$ durch den Vergleich mit Ab Initio Rechnungen bestätigt /93/. Die Arbeiten /91,92,93/ legen nahe, daß zumindest mit einer qualitativ richtigen Beschreibung der Dynamik einer Benzolschicht unter Verwendung von (22) oder verwandten Parametersätzen erwartet werden kann. Die Konsequenzen und Schwierigkeiten, die sich bei Benutzung eines neueren Ansatzes von Williams et al. /94/ - Hinzunahme eines Coulombterms $\sim r^{-1}$ - ergeben werden weiter unter diskutiert.

Aus (21) und (22) lassen sich nun Kraftkonstanten für die Moleküle in der Adsicht berechnen. Die Wechselwirkung zweier Moleküle A und B ist die Summe der entsprechenden Paarpotentiale:

$$\phi_{AB} = \sum_{r=1}^{N_A} \sum_{s=1}^{N_B} V_{i(r)j(s)} (|\vec{R}_A + \tilde{D}_A \vec{x}_r - \vec{R}_B - \tilde{D}_B \vec{x}_s|) \quad (23)$$

wobei r und s die Atome des Moleküls A bzw. B durchnummerieren V_{ij} das Paarpotential (22) ist, $i(r)$ eine Funktion, die angibt ob das r-te Atom C oder H ist, R_A, R_B die Orte der Molekülschwerpunkte, $\vec{x}_r$ die Koordinaten des r-ten Atoms bezogen auf den Molekülschwerpunkt und $\tilde{D}_A, \tilde{D}_B$ Rotationen, die die Orientierung der Moleküle angeben, sind.

Die Berechnung der Wechselwirkung eines Atoms mit dem Substrat erfordert die Summation der Paarpotentiale über den gesamten Graphitkristall. Dies ist natürlich nur näherungsweise möglich. Wegen der Verfügbarkeit eines modernen Hochleistungsrechners wurde für die ersten beiden Graphitschichten die direkte Summation für alle Paare mit $R \leq 10 \text{ \AA}$ gewählt. Für die folgenden 6 Schichten wurden Crowell's Näherung /95/ für den r^{-6} -Anteil benutzt, der abstoßende r^{-12} -Anteil der Potentiale ist nach 2-3 Schichten bereits vernachlässigbar⁺.

⁺ In /2/ findet man eine alternative Möglichkeit der Durchführung der Summation in Form einer Fourierentwicklung für jede Schicht, deren 0-ter Term (24) ist. Für die ersten Schichten bzw. kleine Abstände Z vom Aufpunkt müssen dann allerdings Fourierterme umso höherer Ordnung je kleiner Z ist berücksichtigt werden. Da hier kein weiterer Gebrauch davon gemacht wird sei für weitere Details auf /2/ verwiesen.

$$\sum 1/r^m \approx 2\pi\sigma \int_0^\infty \frac{\alpha d\alpha}{\sqrt{(z^2 + \alpha^2)^m}} = 2\pi\sigma \frac{1}{(m-2)z^{m-2}} \quad (24)$$

Die Summe geht über alle Zentren einer Schicht mit Abstand z vom Aufpunkt, σ ist die Dichte der Zentren in der Schicht.

Damit wird die Wechselwirkungsenergie $\varphi_{i,Gr}$ des Atoms i mit dem Substrat in der hier verwendeten Näherung:

$$\begin{aligned} \varphi_{i,Gr}(\vec{r}_j) = & \sum_{v=1}^4 \sum_{l_1=-L}^L \sum_{l_2=-L}^L V_{i,Gr}(|\vec{r}_j - (\vec{\alpha}_1 l_1 + \vec{\alpha}_2 l_2 + \vec{\beta}_v)|) \\ & + \frac{4\pi E_{i,Gr}}{|\vec{\alpha}_1 \times \vec{\alpha}_2|} \left\{ \frac{R_{i,Gr}^{10}}{10(\vec{r}_j \cdot \vec{e}_z + c)^{10}} - 2 \sum_{m=0}^5 \frac{R_{i,Gr}^4}{2(\vec{r}_j \cdot \vec{e}_z + c + mc/2)^4} \right\} \quad (25) \end{aligned}$$

$\vec{\alpha}_1, \vec{\alpha}_2$ sind die Gittervektoren des Graphitgitters in der Basalebene, $-\vec{e}_z c = \vec{\alpha}_3$ der Gittervektor senkrecht zur Basalebene, $\vec{\beta}_v$ die vier Basisvektoren (vgl. Abb. 36). Das Koordinatensystem wird so gewählt, daß die Projektion von $\vec{r}_j$ in der Basiszelle ($l_1 = l_2 = 0$) liegt und L so, daß zumindest alle Paarwechselwirkungen mit Abständen $\leq 10 \text{ \AA}$ berücksichtigt werden.

Die Wechselwirkungsenergie eines Moleküls A mit dem Substrat ist dann:

$$\phi_{A,Gr} = \sum_{i=1}^{N_m} \varphi_{i(r),Gr}(\vec{R}_A + \vec{D}_A \vec{x}_r) \quad (26)$$

wobei die Bezeichnungen dieselben Bedeutungen wie in (23) haben.

Zur Berechnung der harmonischen Kraftkonstanten ist nun noch die Festlegung eines Systems kanonischer Koordinaten nötig. Da mit der Näherungsannahme eines starren Moleküls gearbeitet wird, sind pro Molekül in der Basiszelle 6 Koordinaten entsprechend den 3 translatorischen und 3 rotatorischen Freiheitsgraden eines starren Körpers zu berücksichtigen.

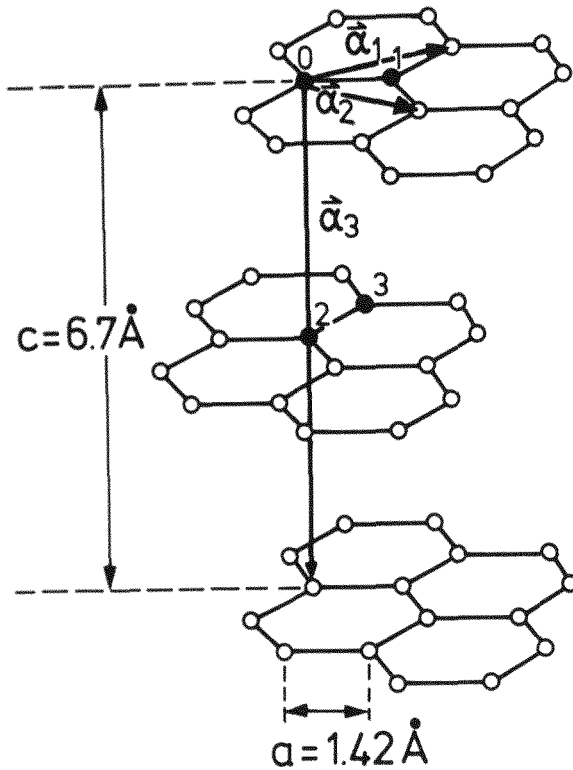


Abb.: 36

Graphitgitterstruktur, die 3 Gittervektoren sind mit α_i bezeichnet, die zu einer Basiszelle gehörigen Atome sind durch volle Kreise mit den Nummern 0...3 kenntlich gemacht.

Es bietet sich daher die folgende Wahl an:

- $\vec{u}$ = Auslenkung des Schwerpunkts aus seiner Ruhelage für die ersten 3 Koordinaten
- $\vec{\tilde{n}}$ = infinitesimale Rotationskoordinaten in einem Standardsystem, das sinnvollerweise so gewählt wird, daß der Trägheitstensor des Moleküls diagonal wird.

d.h. in kompakter Schreibweise: $\{\vec{x}\} := \{\vec{u}, \vec{\tilde{n}}\}$ (27)

Die Orte der einzelnen Atome innerhalb eines Moleküls (A) hängen dann wie folgt von $\vec{x}$ ab:

$$\vec{r}_i^A(\vec{x}_A) = \vec{R}_A + \vec{u}_A + \vec{\tilde{D}}_A \left\{ \vec{x}_i + \vec{\tilde{n}}_A \times \vec{x}_i + \frac{1}{2} \vec{\tilde{n}}_A \times (\vec{\tilde{n}}_A \times \vec{x}_i) + \dots \right\}$$

bzw. die Auslenkungen:

$$\vec{r}_i^A(\vec{x}) - \vec{r}_i^A(0) = \vec{u}_A + \vec{\tilde{D}}_A \left\{ \vec{\tilde{n}}_A \times \vec{x}_i + \frac{1}{2} \vec{\tilde{n}}_A \times (\vec{\tilde{n}}_A \times \vec{x}_i) + \dots \right\} \quad (28)$$

Der Einfluß von $\vec{\Omega}$ auf die Auslenkungen muß zur korrekten Berechnung der für die Kraftkonstanten benötigten 2. Ableitungen bis zur 2.-ten Ordnung in Ω berücksichtigt werden⁺.

Die kinetische Energie T_A des Moleküls A ist dann

$$T_A = \frac{M}{2} \sum_{i=1}^3 \dot{u}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \dot{\alpha}_i^2 I_i$$

M = Molekülmasse, I_1, I_2, I_3 Hauptträgheitsmomente bezüglich des Standardkoordinatensystems (s.o.),

d.h. die kinetische Energie ist diagonal:

$$T_A = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \dot{\alpha}_i^2 \mu_i \quad \text{mit} \quad \{\mu_i\} = \{M, M, M, I_1, I_2, I_3\} \quad (29)$$

Bevor nun endlich mit der Berechnung der Kraftkonstanten begonnen werden kann, müssen noch durch Minimalisierung der Gesamtenergie U - strenggenommen eigentlich der freien Energie - des Systems die Gleichgewichtslagen $\vec{R}_A$ und $\vec{D}_A$ eines jeden Moleküls bestimmt werden.

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\substack{A,B \\ A \neq B}} \phi_{AB} + \sum_A \phi_{A,Cr} \quad (30)$$

Da die Struktur durch die Neutronenbeugungsmessungen schon weitgehend festgelegt werden konnte, ist im Grunde für das hier vorliegende Problem nur noch die relative Lage der Adsorbatmoleküle zum Substrat zu bestimmen und zu verifizieren, daß die so experimentell bestimmte Struktur zumindest ein relatives Minimum bezüglich aller erlaubten Auslenkungen darstellt. Die in Abb. 21 dargestellte Struktur erfüllt diese Forderung, der Abstand zur ersten Lage des Substrats beträgt 3.2 Å. Die Moleküle sind in dieser Struktur in einer so symmetrischen Lage, daß bezüglich Auslenkungen gemäß $\vec{\alpha}$ am

⁺ dies läßt sich leicht durch Differentiation der Funktion $\phi(x(\Omega), y(\Omega))$ einsehen.

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial \Omega^2} = \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial^2 x}{\partial \Omega^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial \Omega} \frac{\partial x}{\partial \Omega} + \dots, \quad \text{da } \phi \text{ nur bezüglich}$$

Ω minimalisiert sein soll (= starres Molekül) ist i.A.

$\frac{\partial \phi}{\partial x} \neq 0$ d.h. es tritt ein Term $\frac{\partial^2 x}{\partial \Omega^2}$ auf.

Γ -Punkt der entsprechenden 2D Brillouinzone - und nur das wird durch eine solche Minimalisierung erfaßt - nur ein Minimum, Maximum oder ein Sattelpunkt vorliegen kann. Daher ist die Bedingung für die Potentialparameter, die sich aus der Forderung ergeben, daß diese Struktur ein Minimum sein soll, nur eine Ungleichungsrelation, d.h. es gibt viele Parametersätze (u.a. (22)), die diese Bedingungen erfüllen. Erwähnenswerterweise ist dies für den in /94/ gegebenen Parametersatz für 1-6-exp WW nicht mehr der Fall.

Die Kraftkonstanten:

$$C_{ij}^{AB} = \frac{\partial^2 \phi_{AB}}{\partial \alpha_i^A \partial \alpha_j^B} \quad i, j \in \{1 \dots 6\} \quad (30a)$$

und

$$C_{ij}^{AA} = \frac{\partial^2}{\partial \alpha_i^A \partial \alpha_j^A} \left\{ \phi_{A,Gr} + \sum_{B \neq A} \phi_{AB} \right\} \quad (30b)$$

erhält man durch Einsetzen von (28) in (23) und (26) und 2-fache Ableitung nach den kanonischen Koordinaten $\vec{\alpha}$. Wegen des Vorhandenseins des statischen externen Potentials $\phi_{A,Gr}$ ist die Gesamtenergie nicht mehr invariant gegenüber infinitesimalen Translationen und die sonst gültigen Summenregel /66/:

$$C_{ij}^{AA} = - \sum_{B \neq A} C_{ij}^{AB} \quad i, j \in \{1 \dots 3\} \quad (31)$$

gilt nicht. Dies hat wichtige Konsequenzen für das Spektrum (s.u.). Um eine maximal mögliche Flexibilität der Rechenprogramme zu erhalten, wurden (30a) und (30b) vollständig numerisch berechnet. Die Ableitungen wurden gemäß der Formel:

$$\frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial x \partial y} \approx \frac{f(x+\Delta, y+\Delta) - f(x+\Delta, y-\Delta) - f(x-\Delta, y+\Delta) + f(x-\Delta, y-\Delta)}{4 \Delta^2} \quad (32)$$

mit $\Delta = 0.001$ (alle Längen in $\text{\AA}$, winkelarartige Auslenkungen im Bogenmaß) berechnet. Bei Benutzung der doppelten Maschiengenaugigkeit (Real*8) ist die Genauigkeit - wie durch Vergleich von theoretisch aus Symmetriegründen gleichen Kraftkonstanten geschlossen werden kann - ausgezeichnet.

Mit den so berechneten Kraftkonstanten und unter Beachtung der Form der kinetischen Energie (29) kann man nun die dynamische Matrix für die Schichtstruktur in Abb. 21 aufstellen. Das 2D Gitter ist primitiv d.h. A,B in (30) kann mit einem 2D Gitterlabel $\vec{e}_n$ identifiziert werden, das Standardkoordinatensystem kann so gewählt werden, daß $D_A = \mathbb{1}$ wird und entfällt. Damit wird die dynamische Matrix /66/:

$$M_{ij}(\vec{q}_n) = \sum_{\vec{e}_n} \frac{C_{ij}^{\vec{e}_n}}{\sqrt{\mu_i \mu_j}} e^{i\vec{q}_n \cdot \tilde{A} \vec{e}_n} \quad (33)$$

$\vec{q}_n$ ist der Wellenvektor des Phonons, der Index deutet einen Vektor in der durch die Oberfläche gegebenen Ebene an.
 $\tilde{A}$ eine 2x2 Matrix deren Spalten aus den Gittervektoren der $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ Struktur (Abb. 21) bestehen,

$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = M = 78$ amu die Masse des Benzolmoleküls
 $\mu_3 = \mu_4 = I_1 = I_2 = 88.7$ amu $\text{\AA}^2$, das Trägheitsmoment um eine Achse in der Molekülebene und
 $\mu_6 = I_3 = 177.5$ amu $\text{\AA}^2$, das Trägheitsmoment um die 6-zählige Molekülachse.

Durch Diagonalisierung der 6x6 Matrix $M(\vec{q}_n)$ können für jedes $\vec{q}_n$ die 6-Frequenzen $\omega(\vec{q}_n, \sigma)$ und die zugehörigen auf 1 normierten Eigenvektoren $\vec{z}(\vec{q}_n, \sigma)$ (numerisch) berechnet werden.

In Abb. 37 ist die zur Struktur (Abb. 21) gehörige Oberflächen-Brillouinzone (OBZ) dargestellt.

Abb. 38 zeigt die längs des Weges $\Gamma \rightarrow B \rightarrow A \rightarrow \Gamma$ berechneten Dispersionskurven unseres Modells für den Parametersatz (22a). Die Buchstaben x,y,z bezeichnen Zweige deren Polarisationsvektor im Wesentlichen Schwerpunktauslenkungen in die entsprechende Richtung enthält und L_x, L_y, L_z Zweige, die zu Librationen um die x,y,z-Achse gehören, Z, L_x, L_y erzeugen Protonenauslenkungen senkrecht, x,y, L_z solche parallel zur Oberfläche.

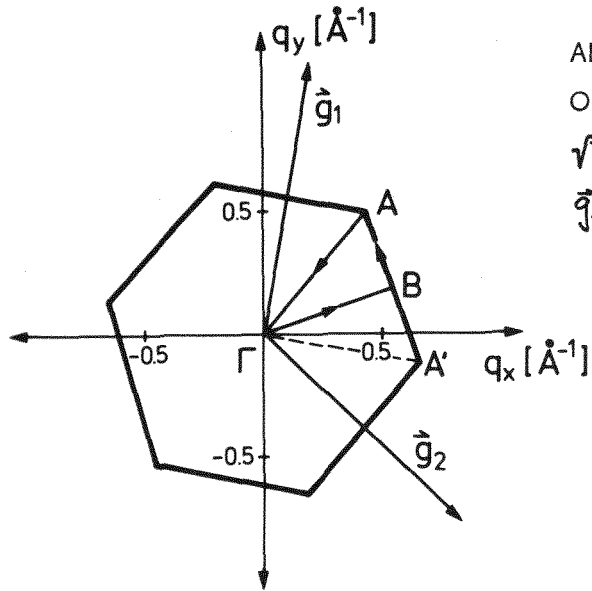


Abb.: 37

OBZ für die in Abb. 19 dargestellte

$\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ Struktur.

$\vec{g}_1, \vec{g}_2$ sind die reziproken Gittervektoren.

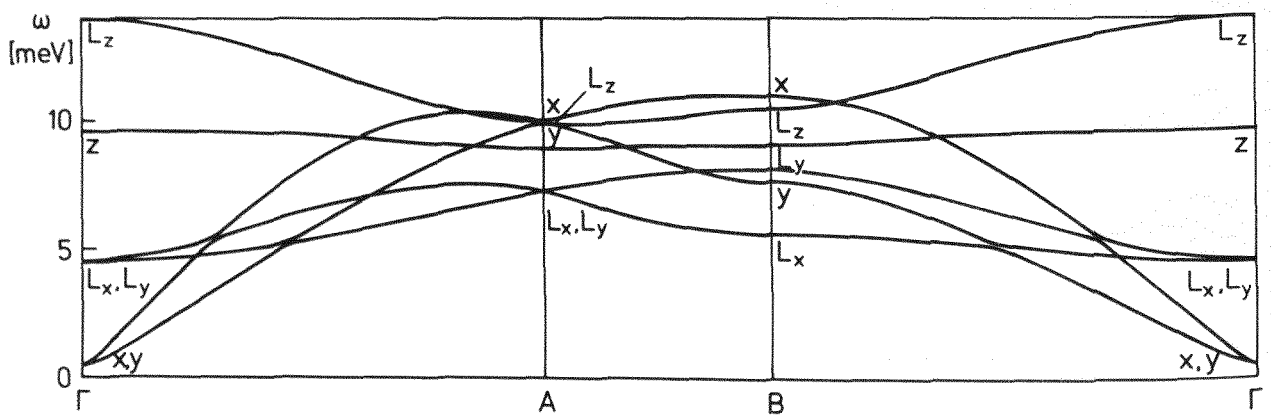


Abb.: 38

Dispersionskurven für C_6H_6 auf Graphit, berechnet mit den Potentialparametern (23a).

Aufgrund des Substratpotentials ist die Adsicht nicht ohne Energieaufwand parallel zur Oberfläche verschiebbar, daher existieren keine echten akustischen Zweige und die x,y Zweige starten am Γ -Punkt nicht bei $\hbar\omega = 0$, sondern bei $\hbar\omega = 0.6$ meV. Etwa in der Mitte des Weges $\Gamma \rightarrow A$ hybridisieren die x,y-Zweige mit den L_x, L_y -Zweigen und tauschen entsprechend entlang ΓA ihren Polarisationscharakter aus. Die Z-Schwingung liegt bei etwa 10 meV und zeigt kaum Dispersion. Der höchste Zweig ist die L_z -Mode d.h. Libration um die 6-zählige Molekülachse, was die erhebliche "Verzahnung" der Moleküle in der Struktur (Abb. 21) widerspiegelt. Die Energiefläche der x,y-Zweige am Γ -Punkt sowie die Lage der z-Mode hängen vom Substratpotential $\phi_{A,Cr}$ ab, die anderen Eigenschaften der Dispersionskurven spiegeln im Wesentlichen das intermolekulare Wechselwirkungspotential wider.

Die qualitativen Eigenschaften der Abb. 40 hängen nicht von den Details des Parametersatzes ab, für den Parametersatz (22b) ergeben sich als wesentliche Unterschiede in den Dispersionskurven nur

- Steigerung der höchsten Frequenz L_z am Γ -Punkt von 14 meV auf 16 meV
- Absinken der Frequenz der L_x, L_y Moden am Γ -Punkt.

Die empfindlichste Eigenschaft ist die Lage der L_x, L_y Mode am Γ -Punkt, wie bereits erwähnt wird die Struktur (Abb. 21) für die 1-6-exp Potentiale aus /94/ instabil, was sich auch im Imaginärwerden der L_x, L_y -Zweige manifestiert. Durch Einführen von zusätzlichen Ladungen auf den Atomen (H: $-q$; C: $+q$) und Berücksichtigung der leitfähigen Graphitunterlage durch entsprechende Bildladungen kann man für jeden der diskutierten Parametersätze das Frequenzquadrat von L_x, L_y am Γ -Punkt auf kleine bzw. negative Werte schieben, dazu ist in der Regel ein q von $q \approx 0.05e$ erforderlich. Physikalisch wird dies durch die zunehmende Abstoßung der sich sehr nahe stehenden Protonen bewirkt, die Stabilisierung der Struktur durch das Substratpotential - Mulde bzgl. z-Auslenkungen - wird dabei überwunden, dem kann natürlich durch Änderung - Verstärkung - der Parameter (21) entgegengewirkt werden.

Die gezeigte Dispersionskurve wurde unter Berücksichtigung nächster Nachbar-Wechselwirkung berechnet, ein Vergleich mit einer Rechnung unter Berücksichtigung weitergehender WW's hat gezeigt, daß dies völlig ausreichend ist.

(iii) Ankopplung an die Neutronenstreuung

Da, wie schon erwähnt, eine direkte Beobachtung der kohärenten 1-Phononstreuung an den hier behandelten Systemen praktisch aussichtslos ist, genügt die Berechnung von Dispersionskurven noch nicht, um einen Vergleich des oben beschriebenen Modells mit unseren Meßdaten durchzuführen.

Hierzu sind zwei weitere Schritte erforderlich:

- Berechnung des inkohärenten 1-Phonon Streuquerschnitts

$$\left(\frac{d^2 \sigma'_{inc}}{d\Omega d\omega} \right) =: S'_{inc}(\vec{Q}, \omega) \quad ; \quad \vec{Q} = \vec{Q}(\omega_0 - \omega, k_0, \vartheta)$$

- Umrechnung von $S'_{inc}(\vec{Q}, \omega)$ auf die Flugzeitskala, einschließlich Faltung mit der experimentellen Auflösung.

Der inkohärente 1-Phonon Streuquerschnitt wurde berechnet gemäß /102/:

$$S'_{inc}(\vec{Q}, \omega) = \left\langle \frac{k'}{k} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_m} \sigma_i^{inc} e^{-2W_i} \sum_{\vec{q}, \epsilon}^{OBZ} \frac{1}{\omega(\vec{q}, \epsilon)} \left| \left(\frac{\vec{u}(\vec{q}, \epsilon)}{\sqrt{M}} + \vec{\Omega}'(\vec{q}, \epsilon) \times \vec{x}_i \right) \vec{Q} \right|^2 \times \right. \\ \left. \times \{ m(\omega, T) \delta(\omega + \omega(\vec{q}, \epsilon)) + (m(\omega, T) + 1) \delta(\omega - \omega(\vec{q}, \epsilon)) \} \right\rangle \quad (34)$$

dabei bezeichnen

k, k' = Wellenzahlen der ein- bzw. auslaufenden Neutronen

σ_i^{inc} = inkohärenter Streuquerschnitt des Atoms i

e^{-2W_i} = Debye-Waller-Faktor des Atoms i

$\vec{q}, \epsilon$ = Wellenvektor innerhalb OBZ und Polarisationsindex

$\vec{u}(\vec{q}, \epsilon)$ = erste Hälfte des Polarisationsvektors (Schwerpunktauslenkungen) = $\{\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3\}$ (35)

$\vec{\Omega}'(\vec{q}, \epsilon)$ = mit den Trägheitsmomenten I_j gewichteter Rotationsanteil des Polarisationsvektors =

$$= \left\{ \frac{\alpha_4}{\sqrt{I_1}}, \frac{\alpha_5}{\sqrt{I_2}}, \frac{\alpha_6}{\sqrt{I_3}} \right\} \quad (36)$$

$n(\omega, T)$ = Bosefaktor

$\langle \dots \rangle$ = Winkelmittlung zur Berücksichtigung der Winkelverteilung der Kristallite in Carbopack bzw. Grafoil

$$\vec{y} = \frac{1}{\omega(\vec{q}_n, \epsilon)} \left(\frac{u(\vec{q}_n, \epsilon)}{\sqrt{M}} + \vec{\omega}'(\vec{q}_n, \epsilon) \times \vec{x}_i \right) \quad (37)$$

kann als Auslenkung des Atoms i eines Moleküls pro Phonon $(\vec{q}_n, \epsilon)$ aufgefaßt werden.

Nähere Details der computergerechten Formulierung von (34) finden sich im Anhang A5.

Abb. 39 zeigt die zu den Dispersionskurven in Abb. 38 passende Zustandsdichte der Adsichtphononen. Man erkennt den von der Energielücke 0 - 0.6 meV kaum beeinflussten linearen Anstieg der Zustandsdichte, sowie die für 2D Systeme typischen Van Hove Singularitäten: Sprünge bei Minima bzw. Maxima der Dispersionsflächen, logarithmische Singularitäten an Sattelpunkten der Dispersionsflächen. Weiterhin erkennt man, daß die relativ flachen $L_x, L_y; z, L_z$ Bänder hohe Zustandsdichten im Bereich ≥ 5 meV erzeugen, während die Zustandsdichten der x, y Bänder sich auf niedrigem Niveau über einen weiten Energiebereich verteilt.

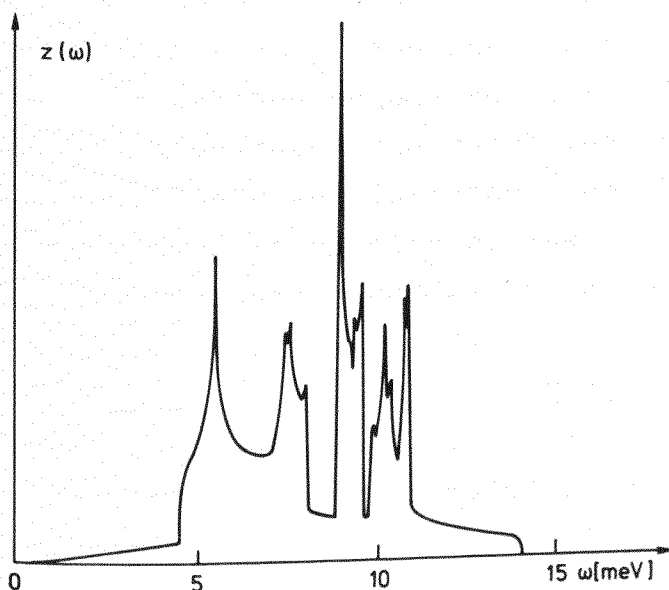


Abb.: 39

Phononzustandsdichte zu den Dispersionskurven in Abb. 38

Um einen direkten Vergleich der Theorie mit den Meßdaten zu ermöglichen, wurde $S'_{inc}(Q, \omega)$ auf die dem Instrument SV5c angepaßten Variablen: Streuwinkel ϑ und Flugzeit $\tau \sim \lambda$ transformiert und die so gewonnene Funktion

$I(\vartheta, \tau) = S'_{inc}(\vec{Q}(\vartheta, \tau), \omega(\tau)) (\tau_0/\tau)^3$ mit der Auflösung gefaltet. Als Auflösung wurde jeweils die Umgebung der elastischen Linie einer zugehörigen Leermessung gewählt.

Die Abb. 40 zeigt diesen Vergleich für 3 repräsentative Streuwinkel (zur Verbesserung der Statistik wurden je 8 Detektoren zusammengefaßt, die angegebenen Winkel sind mittlere Streuwinkel), zur Berechnung der Theorie wurde der Parametersatz (22a) benutzt. Die integralen Intensitäten der elastischen Linien der Theorie wurden an die Daten in einem Bereich in dem keine bzw. vernachlässigbare kohärente Anteile in den elastischen Linien enthalten sind (vgl. III), angepaßt.

Abb. 41 zeigt einen entsprechenden Vergleich für den Parametersatz (22b).

In Abb. 42 wurde der zu Abb. 40 analoge Vergleich für eine Grafoil-Messung d.h. mit entsprechend geänderter Winkelmitteilung illustriert. Die schon im Vergleich der Abb. 34 und 35 erkennbare relativ erhöhte Streuintensität im Bereich

$\hbar\omega = 10 \text{ meV}$ findet sich qualitativ auch in den Theoriespektren wieder. Dies ist im Wesentlichen eine Folge der in der Grafoil-Probe stärkeren Ankopplung der L_z -Mode mit ihren Protonenauslenkungen parallel zur Oberfläche und des oberen flachen Teils der x und y-Moden, durch das bevorzugte Vorkommen von Kristalliten, bei denen $\vec{Q}$ parallel zur Oberfläche liegt. Der Debye-Waller-Faktor war in allen drei Rechnungen konsistent mit der Beschränkung auf 1-Phononstreuung = 1 gesetzt.

Obwohl besonders für den Parametersatz (23a) die grobe Struktur und die Intensität der gewichteten Zustandsdichte etwa richtig wiedergegeben wird, zeigen sich doch mehrere gravierende Unstimmigkeiten:

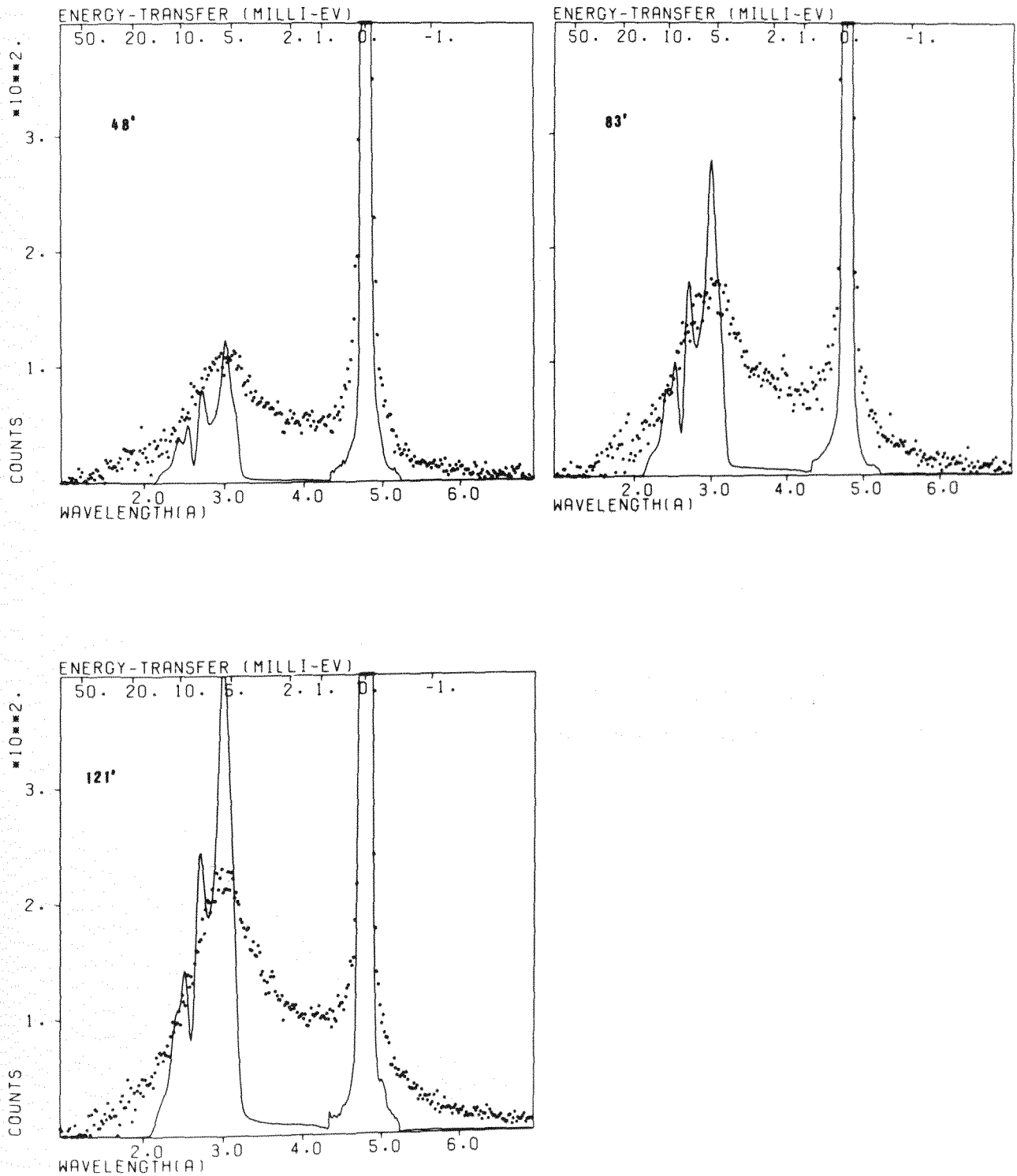


Abb.: 40

Vergleich der inelastischen Intensität von C_6H_6 ($\Theta = 0.8$, $T = 100$ K) auf Carbo-pack mit der unter Verwendung der Parameter (22a) berechneten inkohärenten 1-Phonon-streuung.

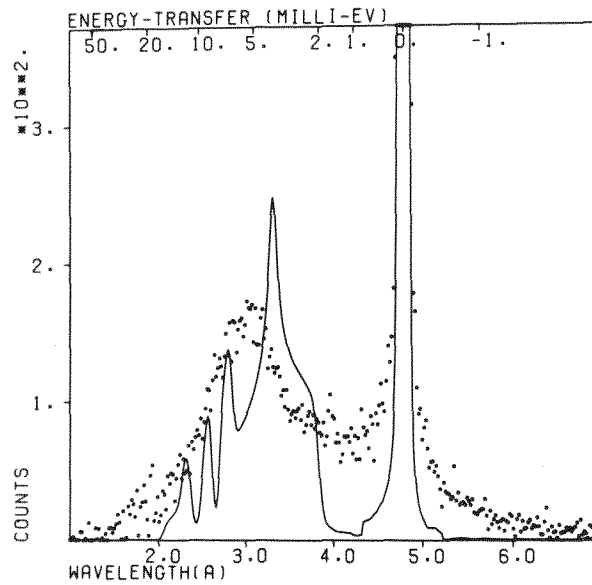


Abb.: 41

Zu Abb. 40 analoger Vergleich ($\vec{q} = 83^\circ$), jedoch mit einer unter Benutzung von (22b) berechneten 1-Phonenstreuung, die Übereinstimmung ist deutlich schlechter.

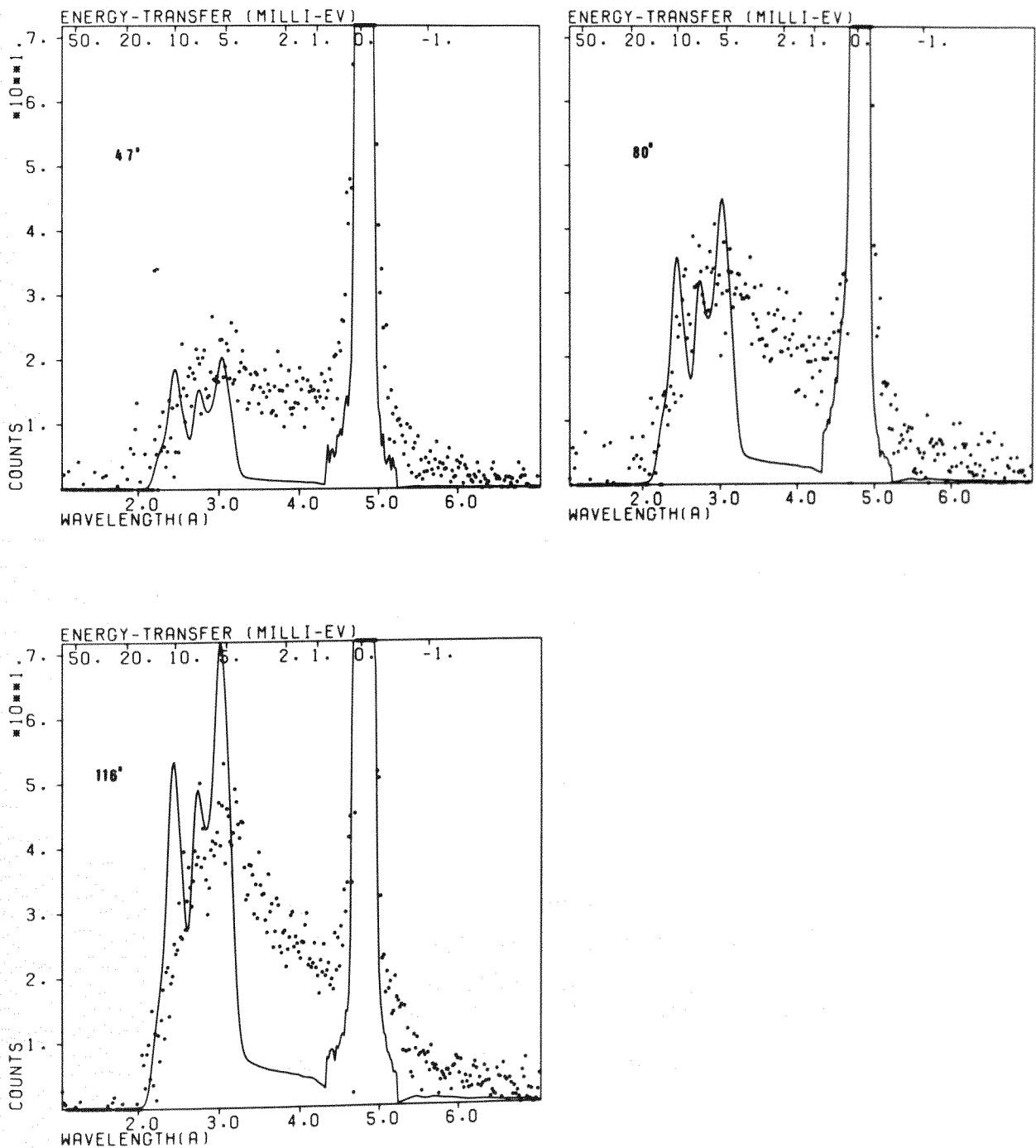


Abb.: 42

Vergleich der inelastischen Intensität von C_6H_6 ($\theta = 0.8$, $T = 100$ K) auf Grafoil mit der theoretisch berechneten inkohärenten 1-Phononstreuung. Wegen der anderen Winkelmittelung bekommen die verschiedenen Schwingungen je nach Polarisation andere Gewichte als im isotropen Fall (Carbopack).

- im Bereich $\hbar\omega \lesssim 3$ meV liefert die Theorie eine viel zu geringe Intensität,
- die aus mehreren ausgeprägten "Peaks" bestehende Struktur der Theorie ist in den Daten völlig ausgeschmiert.

Bevor eine eingehendere Untersuchung dieser Effekte begonnen wird (IV.3.(iv)ff.), sei noch kurz darauf hingewiesen, welche Strukturen der Dispersionskurven, Abb. 39, bzw. der Zustandsdichten, Abb. 38, in den Flugzeitspektren wiedergefunden werden können. Der mit dem Maximum der Meßdaten zusammenfallende Theoriepeak bei $\lambda \approx 3 \text{ \AA} \approx 6$ meV rührt von einem Sattelpunkt der x,y Moden her, der in der Zustandsdichte Abb. 33 eine log. Singularität hervorruft. Der steile Anstieg der Intensität bei 4.2 ... 4.8 meV (Abbb. 39, 41) spiegelt die untere Bandkante der L_x, L_y Mode wider, die sehr empfindlich auf Parameteränderungen reagiert, wie leicht am Vergleich von Abb. 41 und 40 gesehen werden kann. Die weiteren "Peaks" rühren von den entsprechenden Eigenschaften der höherliegenden Bänder her, wobei durch die Flugzeitskala eine zunehmende Kompression des Energiemaßstabs berücksichtigt werden muß, und die Intensität durch den thermischen Besetzungsfaktor zunehmend reduziert wird.

(iv) Beitrag der Mehrphononstreuung

Ein erster Versuch zur Erklärung der oben beschriebenen Diskrepanzen zwischen Modellrechnung und Messung ist die Miteinbeziehung von Mehrphononstreuung in die Modellrechnung, d.h. eine Berücksichtigung der Entwicklung des Terms $\exp \langle (\vec{Q} \cdot \vec{u}^m)(\vec{Q} \cdot \vec{u}^n(t)) \rangle$ über die erste Ordnung hinaus. Die in /75/ angegebene Reihe für kubische einfache Systeme:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{inc} = \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{N}{V} e^{-2W} \sum_p \frac{1}{p!} \left(\frac{\hbar Q}{2M} \right)^p \prod_j^p \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_j \frac{Z(\omega_j)}{\omega_j} n(\omega_j) \delta(\omega + \sum_j \omega_j) \right\} \quad (38)$$

p = Entwicklungsordnung,

M = Atommasse

$Z(\omega)$ = Zustandsdichte $= Z(-\omega)$

$$n(\omega) = - (n(-\omega) + 1) = 1 / (e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)$$

läßt sich leicht für unseren Fall verallgemeinern.

Ausgehend von der Funktion $B_i(\omega) \hat{=} Z(\omega)/M\omega$ (A5.2) definieren wir:

$$A_i(\omega) = B_i(\omega) n(\omega) \quad (39)$$

Damit wird die $\sum_p$ in (38):

$$\sum_p \frac{1}{p!} \left(\frac{\hbar Q^2}{2} \right)^p \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int d\omega_1 \dots d\omega_{p-1} A(\omega_1) \dots A(\omega_{p-1}) A(-\omega - \sum_{j=1}^{p-1} \omega_j) = \sum_p \frac{A^p}{p!}$$

mit

$$\begin{aligned} A^p(\omega) &= A \otimes (A \otimes \dots \otimes (A \otimes A) \dots) \\ A^2(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_1 A(\omega_1) A(-\omega - \omega_1) \end{aligned} \quad (40)$$

D.h. nach Berechnung von $A(\omega)$ - und das liegt ja nach Berechnung der 1-Phononstreuung schon vor - lassen sich alle weiteren Terme der Mehrphononstreuung mittels fortgesetzter Faltung erzeugen (40). Durch Benutzung des Faltungssatzes für Fouriertransformierte und FFT-Algorithmen für die Fouriertransformation stellt dies kein Hindernis für die numerische Berechnung dar. Allerdings muß nun unter Einbeziehung des Debye-Waller-Faktors die Richtungsmittelung explizit erfolgen. Die folgenden Bilder wurden durch Mittelung über 16 Richtungen in einem Halbraum erhalten.

Abb. 43 zeigt das Ergebnis einer entsprechenden Rechnung für die Potentialparameter (22a), wobei Terme bis $p = 4$ berücksichtigt wurden. Obwohl die Intensität im Bereich $\hbar\omega \leq 3$ meV proportional stark angestiegen ist, bleiben die obengenannten Unstimmigkeiten erhalten. Es ist sogar noch schlimmer: die Multiphononentwicklung liefert augenscheinlich zu intensive Beiträge im Bereich um 20 meV (dort ist $Q = Q(\nu, \omega)$ groß), dies ist allerdings eine direkte Folge der zu kleinen Debye-Waller-

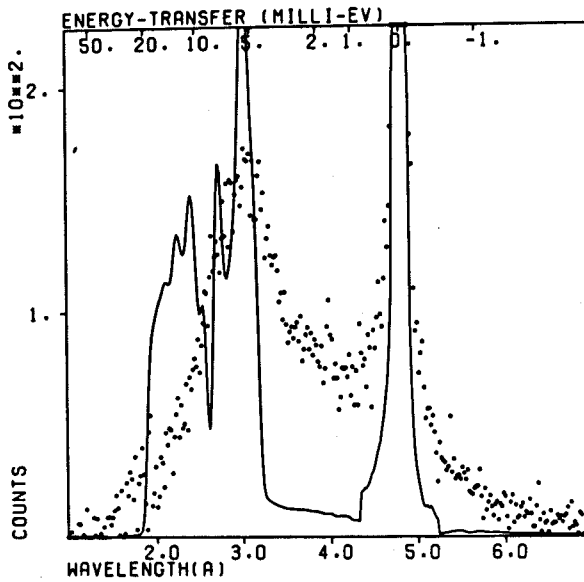


Abb.: 43

Vergleich einer Berechnung der Phononstreuung unter Mitnahme der Multiphononterme bis $p = 4$ mit den entsprechenden Daten (C_6H_6 auf Carbo-pack). Da durch die Theorie der Debye-Waller-Faktor stark unterschätzt wird, tritt bei hohen Energieüberträgen (d.h. großes Q) die Multiphononstreuung zu stark hervor.

Faktoren aus der Theorie, die die große Zustandsdichte bzw. Amplitude bei kleinen $\hbar\omega$ in den Daten nicht berücksichtigt und so die Multiphononterme bei großem Q nur unvollständig kompensiert. Die Rechnung zeigt, daß über $\hbar\omega \approx 10$ meV zwar mit erheblichen Multiphononbeiträgen zu rechnen ist, liefert jedoch keine Erklärung für die im vorigen Kapitel festgestellten Unstimmigkeiten.

(v) Abschätzung des Einflusses der Kopplung an die Dynamik des Graphitgitters

Eine andere Näherungsannahme bei der Berechnung der theoretischen Spektren, die unter Umständen für die Diskrepanz mit den Meßdaten verantwortlich sein könnte, ist die Annahme eines starren Substratgitters. Wir wollen daher im Folgenden die Änderung der Streuung eines Systems durch die dynamische Kopplung an ein anderes System abschätzen. Solche Rechnungen lassen sich vorteilhaft mit Hilfe von Gittergreenfunktionen durchführen, da ganz allgemein für harmonische Systeme eine sehr enge Verwandtschaft der inkohärenten 1-Phononstreuung eines Atoms A und des "Imaginärteils" der Gittergreenfunktion an der Stelle dieses Atoms besteht:

$$\left(\frac{d^2 \sigma_{inc}'}{d\omega d\Omega}\right) \sim \frac{k'}{2} \tilde{m}(\omega, T) \sigma_{inc}^A e^{-2\omega_A} \sum_{ij} Q_i \{ G_{ij}^{-AA}(\omega) - G_{ij}^{+AA}(\omega) \} Q_j$$

$$\tilde{m}(\omega, T) = -Sg^m(\omega) m(\omega, T) \quad (41)$$

wobei G gegeben ist durch /66/:

$$G_{ij}^{\pm AB}(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_q \frac{u_{Aq} u_{Bq}^*}{M \{ \omega^2(q) - \omega^2 \mp i\epsilon \}} \quad (42)$$

u_{Aq} ist der Eigenvektor der Mode q , M die Atommasse.

D.h. zur Berechnung des Einflusses der Kopplung auf die Streuung eines Atoms genügt es, diesen Einfluß auf den "Imaginärteil" der entsprechenden Greenfunktion $\{ G_{ij}^{-AA} - G_{ij}^{+AA} \}$ zu bestimmen, denn die beiden entscheidenden Informationen über die Frequenzen der Schwingungsmoden und der Amplitude des ausgesuchten Atoms sind in dieser Größe bereits in der richtigen Kombination zusammengefaßt. Die Kopplung wird dann einfach durch Anwenden der Dysongleichung aus den ungestörten G 's berechnet. Die Details der Rechnung, die den beiden im Folgenden diskutierten Modellen zugrunde liegen, sind im Anhang A4 dargestellt.

Einen ersten aufschlußreichen Einblick erhält man bei der Untersuchung der Kopplung zweier linearer Ketten, vgl. Abb. 44

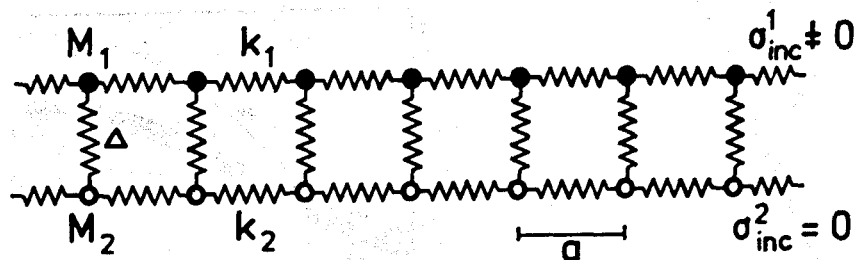


Abb.: 44

In Abb. 45 sind die beiden Schwingungszweige dieser Anordnung für $(M_1=1, K_1=1, M_2=4, K_2=8, D=0.3)$ als durchgehende Linien aufgetragen, Als gestrichelte bzw. strichpunktierte Linien sind die hypothetischen Schwingungszweige gezeichnet, die sich ergeben, falls man jeweils eine der Ketten als starr annimmt. Der Einfluß der dynamischen Kopplung ist, wie man erkennt, stark, falls die hypothetischen Zweige sich kreuzen (bzw. nahe kommen) und am Γ -Punkt wo alle Zweige sich für $\Delta = 0$

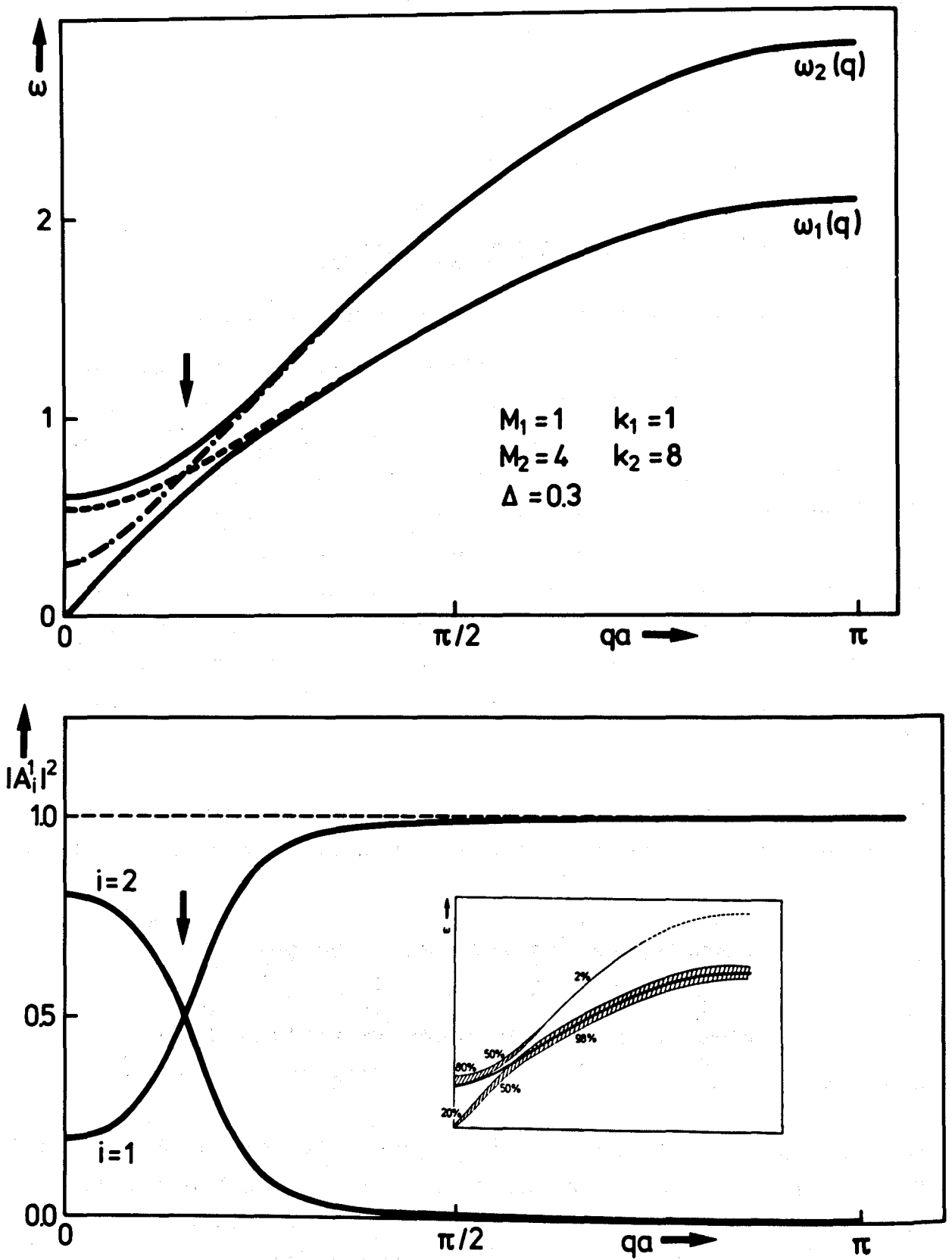


Abb.: 45

Dispersionszweige und Schwingungsamplituden der Atome zweier gekoppelter linearer Ketten.

treffen würden. Für die Streuung der "Ad-Kette" ist nun jedoch noch deren Amplitudenquadrat maßgebend, dieses ist in der unteren Zeichnung von Abb. 45 aufgetragen. Man erkennt, daß die Streuung von einem Frequenzweig zum anderen etwa an dem durch den Pfeil gekennzeichneten Kreuzungspunkt wechselt, für große ω ist die Zweigtrennung praktisch perfekt, wohingegen für $\omega \rightarrow 0$ immer noch ein Teil der akustischen Mode (hier 20 %) zur Amplitude beiträgt, dies ist klar, da die akustische Mode eine kollektive Bewegung des Gesamtsystems im Gleichtakt sein muß. Die Mischung ist am Überkreuzungspunkt der Zweige am stärksten, dort ist auch die Frequenzdifferenz am geringsten. Die Änderung gegenüber einer im Modell des starren Substrats zu erwartenden Streuung des gestrichelten Zweiges mit konstanter frequenzbewerteter Amplitude treten im Wesentlichen in diesem Gebiet auf: Frequenzverschiebung um $\pm \Delta / \sqrt{M_1 M_2}$ und Beiträge beider Zweige (d.h. in etwa ungeänderte mittlerer Frequenz!) und am Γ -Punkt, wo eine leichte Frequenzverschiebung und ein endlicher Beitrag der akustischen Phononen zu beobachten ist. Zur Verdeutlichung der Situation ist im Bildeinsatz, unten Mitte, noch einmal die relative Intensität der Zweige durch ihre Dicke angedeutet und zum Vergleich die hypothetische "starre Substrat-Näherung" gezeigt. Wie diese in diesem Fall auch leicht auf andere Weise herleitbaren Ergebnisse aus einem zur Verallgemeinerung geeignete Greenfunktionsformalismus folgen ist im Anhang A4 hergeleitet.

Wie sieht nun die Situation für Benzol auf Graphit bezüglich der Überlappung von Graphitphononzweigen und Schichtphononen aus?

Abb. 46 zeigt einen Vergleich typischer Schichtphononen mit aus dem Gitterdynamikmodell von Nichlow et.al /97/ berechneten Dispersionszweigen für Graphit. Da Graphit ein 3D-Gitter ist, gibt es zu jedem $\vec{q}$, ein durch den Wert von q_z parametrisierbares Band von Dispersionszweigen. Die jeweiligen Bänder sind durch Straffuren angedeutet. Wie man sieht, kommen durchaus Überlappungen vor, jedoch wird der Fall etwas durch die in Abb. 47 dargestellte Situation entschärft. Dort ist eine aus 7 Schicht OBZ's zusammengesetzte Projektion der

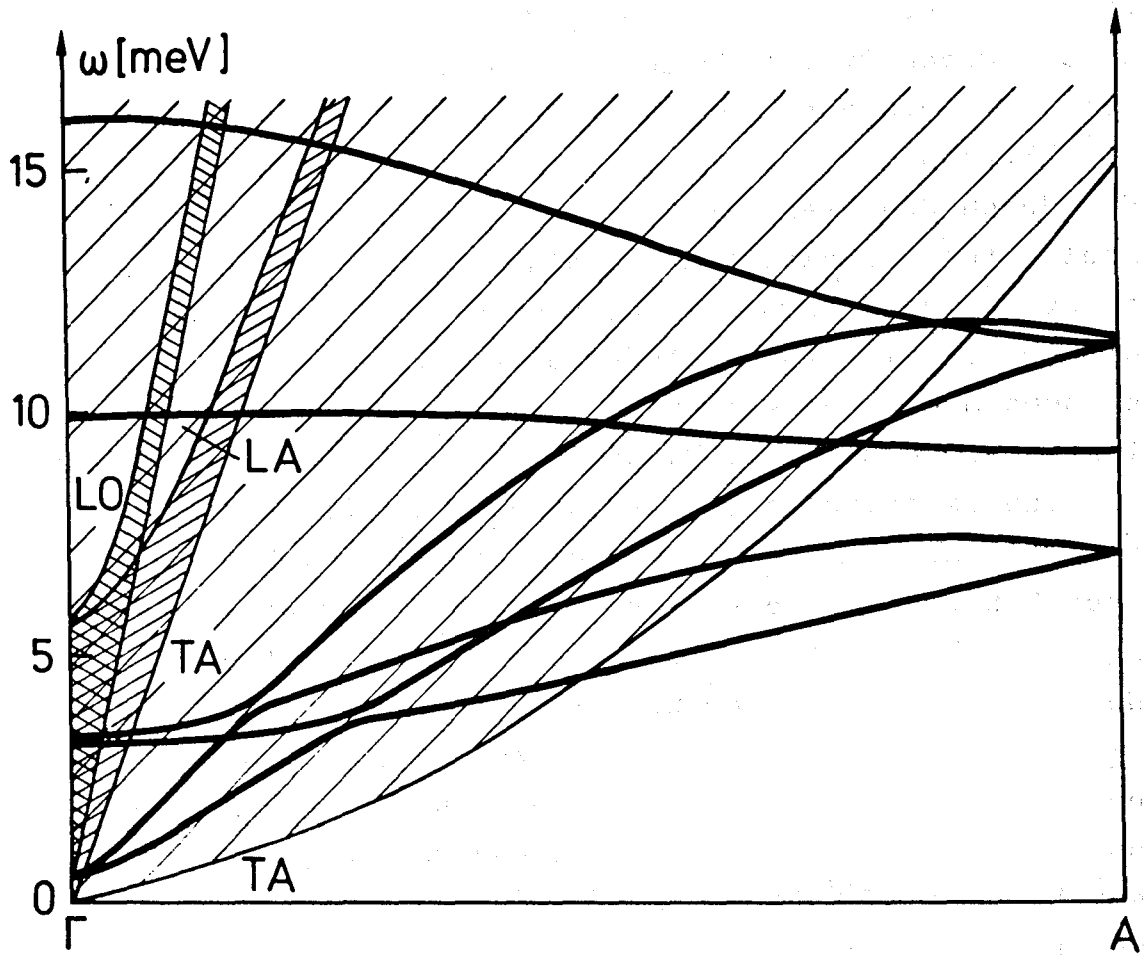


Abb.: 46

Überlappung typischer Schichtphononen mit den bzgl. $\frac{1}{2}$ projizierten Frequenzbändern von Graphit in der 1. OBZ der Schicht.

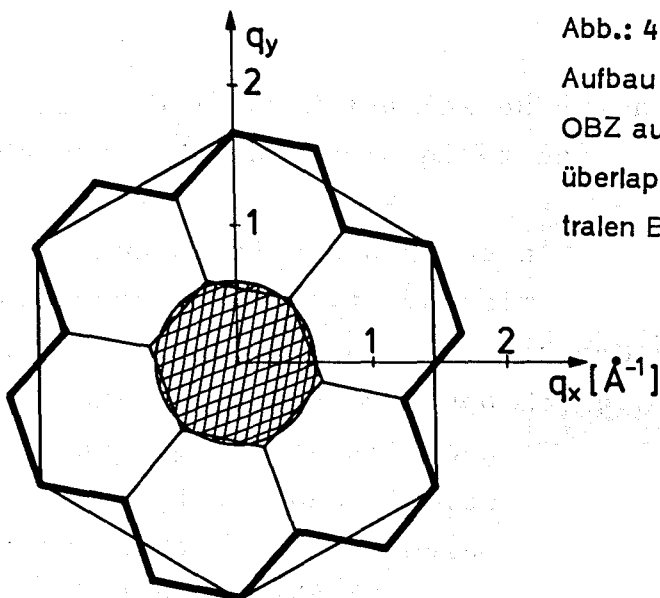


Abb.: 47

Aufbau der dem Graphitgitter angemessenen OBZ aus 7 Schicht OBZ's. Eine Frequenzüberlappung findet nur im strafflierten, zentralen Bereich statt.

Graphit-BZ dargestellt, der straffierte Kreis deutet nun diejenige Region an, durch die Abb. 46 einen Schnitt darstellt. Im Rest der Zone findet keine Überlappung statt, so daß nur 1/7 der projizierten BZ des Gesamtsystems Anlaß zu Bedenken gibt.

Der Gesamteinfluß der dynamischen Kopplung sollte somit schon stark reduziert werden, weiterhin zeigt Abb. 45, daß auch bei Kopplung für das Gesamtspektrum zwar mit etwas Verwaschung, jedoch im Wesentlichen mit der dem vereinfachten Modell ähnlichen Streuintensität gerechnet werden kann. Eine wesentliche Änderung ist die teilweise Mitnahme der Schicht durch die akustischen Phononen des Gesamtsystems, die eventuell eine Erklärung für die "zu große" Streuintensität der Meßdaten bei kleinerem ω sein könnte. Allerdings wäre auch dieser Effekt zum einen mit den oben diskutierten Faktor 1/7 zu verstehen, andererseits ist der Fall hier wegen des Auftretens von Dispersionsbändern (bzgl. q_z) auch etwas komplizierter. Um daher eine genauere Abschätzung zu erhalten, ohne jedoch das wegen der großen Anzahl von Freiheitsgraden extrem aufwendige konkrete Modell einer Benzolschicht auf Graphit mit der in A4 gezeigten Methode behandeln zu müssen, wurde ein numerisch noch relativ einfaches Modell betrachtet, das eine realistische Abschätzung für 3D-Systeme erlaubt. In einem tetragonalen Festkörper mit sehr einfacher Wechselwirkungsstruktur (cos-Bänder) wird durch Einführen einer entsprechenden Störung eine Oberfläche mit isomorpher Adschicht erzeugt, Abb. 48, die Dispersionskurven werden so gut es geht denen von Graphit angenähert und die Schicht wird mit denselben spektralen Eigenschaften wie die Benzol-Adsicht ausgestattet. Durch Vergleich des "Imaginärteils" der Schicht-Greenfunktion für ein Substratgitter wie oben beschrieben mit derjenigen für ein extrem hartes Substratgitter erhält man Aufschluß über die Wichtigkeit der dynamischen Kopplung (vgl. A4). In Abb. 49 ist dieser Vergleich für verschiedene Fälle gezeigt. Man erkennt, daß die dynamische Kopplung in den für uns meßbaren spektralen Eigenschaften nur vernachlässigbare Effekte hervorrufen, wobei dieser Fall wegen der aus Einfachheitsgründen nicht ins Modell eingebun-

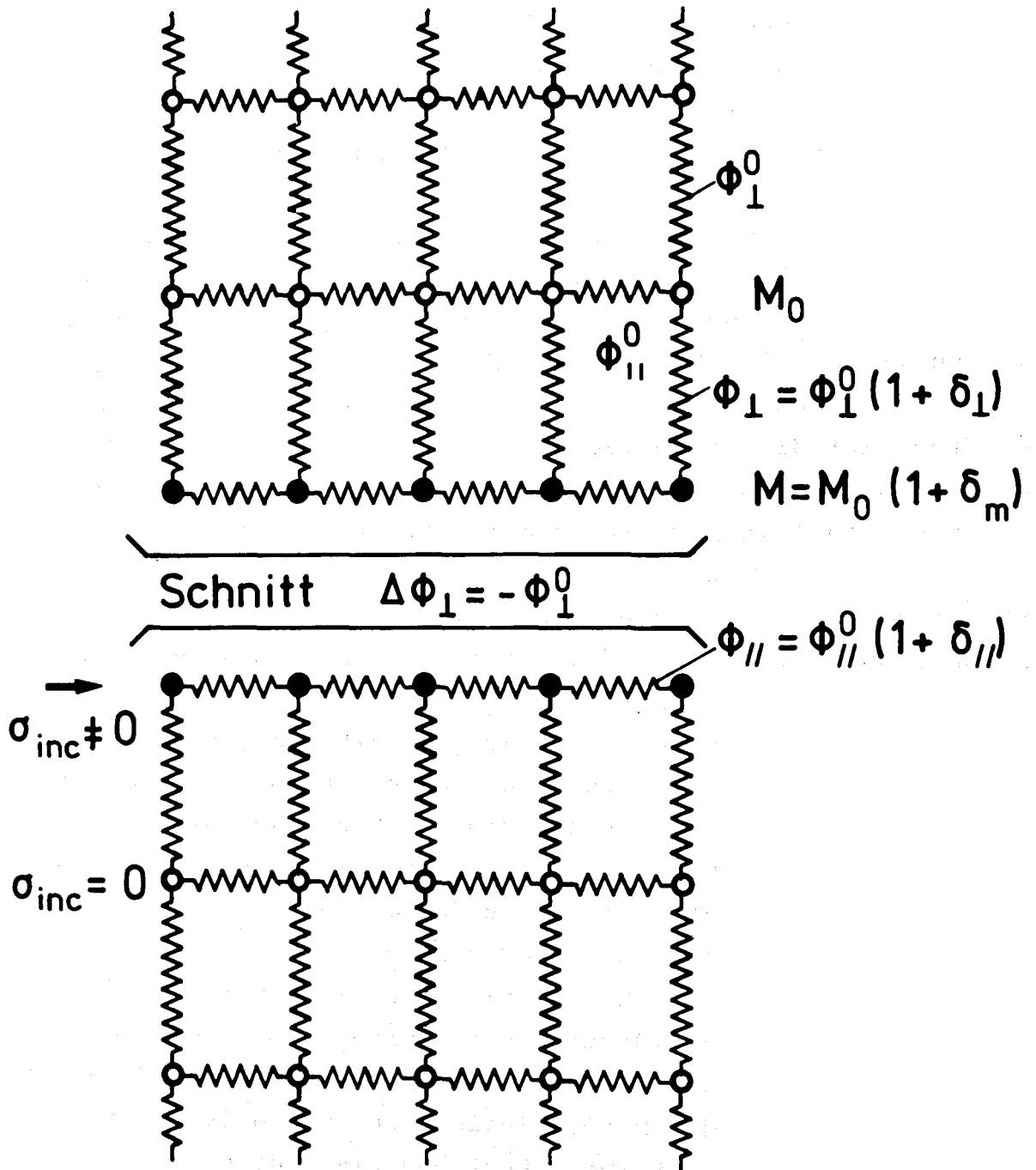


Abb.: 48

Vereinfachtes Modell zur Abschätzung der Einfluß der Dynamik des Substrats auf die Streuung der Schicht im Vergleich zu einem starren Substrat. Das tetragonale Gitter mit den Kopplungsmatrizen $\phi_{\parallel}^0$ innerhalb und $\phi_{\perp}^0$ zwischen den Schichten wird durch Einführung der Störung $\Delta \phi_{\perp} = -\phi_{\perp}^0$ in zwei unabhängige halbinfinite Kristalle getrennt durch Änderung der Ankopplung $\phi_{\perp}$ der Oberflächenschichten, der Kopplung innerhalb der Oberflächenschichten $\phi_{\parallel}$ und der Teilchenmasse M der Oberflächenschichten wird eine adsorbierte Schicht modelliert.

Abb.: 49

Vergleich der für die inkohärente Phononstreuung maßgeblichen Anteile der Greenfunktionen für ein starres und ein Substratgitter mit realistischen Kopplungskonstanten, für die Schichtatommassen 78 und 5.6 u mittlere Dichte der Benzolschicht auf Grafoil. Die Substratmasse M_0 war 12. Die Kopplungsparameter (vgl. A4),

$$\alpha = -440 \text{ N/m}$$

$$\beta = -220 \text{ N/m}$$

$$\gamma = -40 \text{ N/m}$$

$$\xi = -2 \text{ N/m}$$

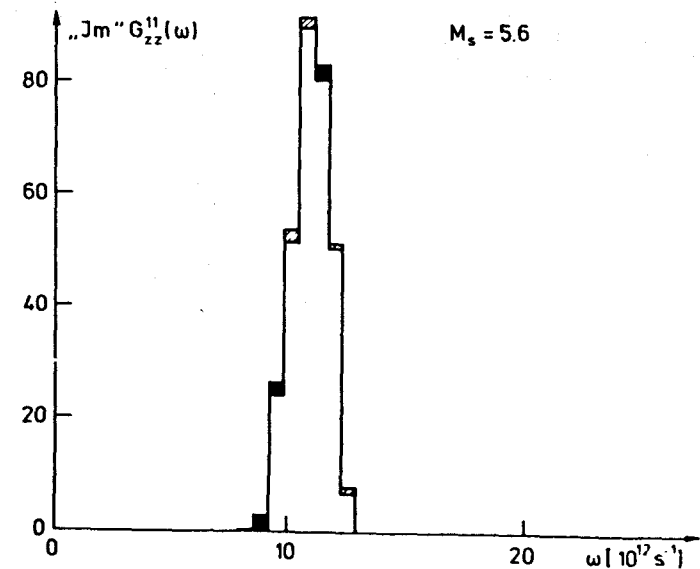
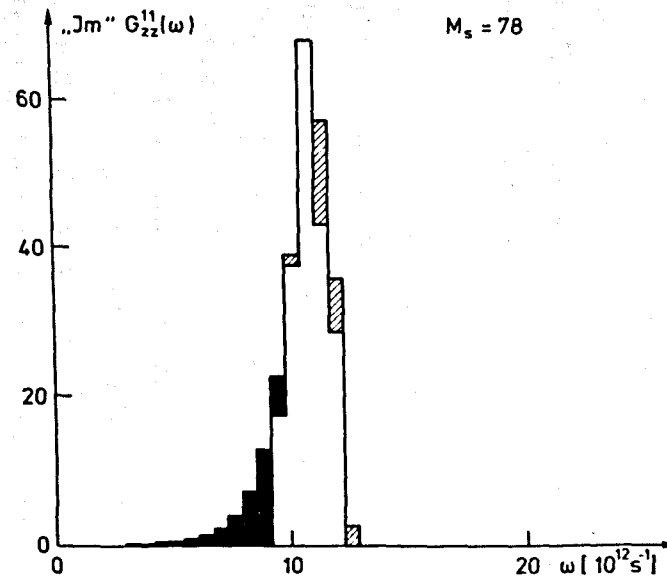
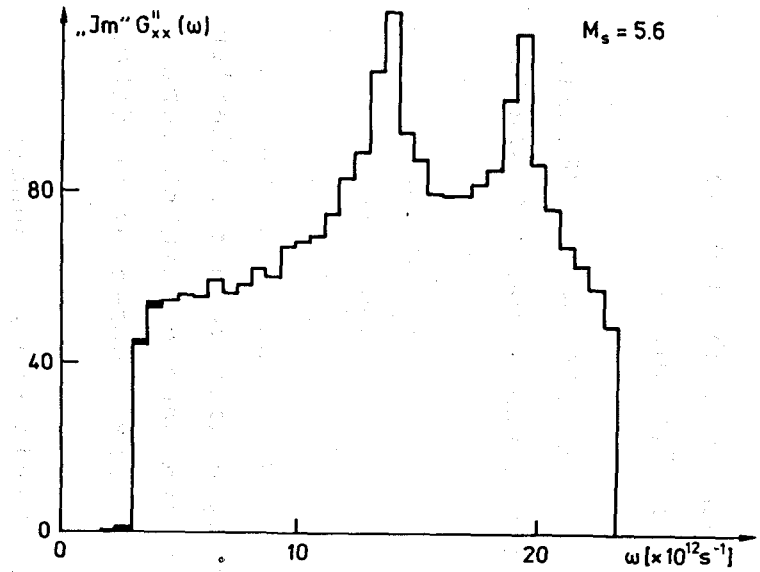
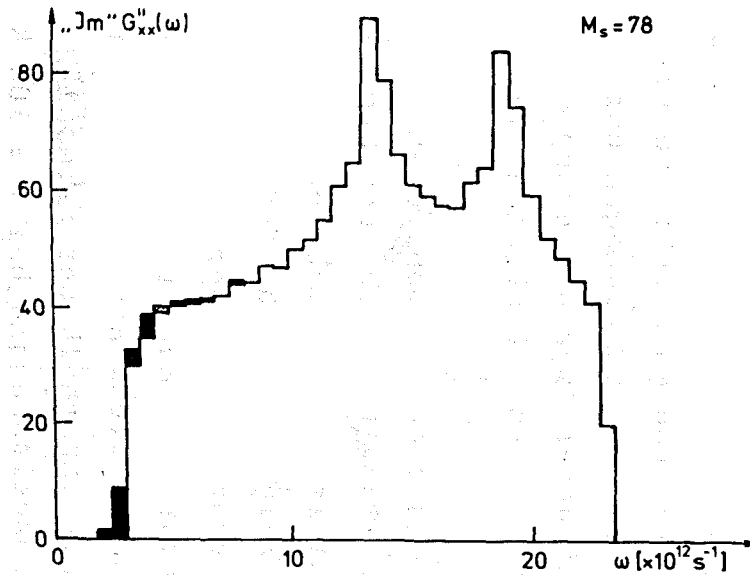
$$\delta = -18 \text{ N/m}$$

schwarz:

Zusatzintensität bei Kopplung

straffiert:

Defektintensität bei Kopplung



denen Überstruktur der Adsichten noch um einen Faktor 7 (s.o.) ungünstiger ist als unser reales System.

Zur gleichen Schlußfolgerung kommen - mit Hilfe einer "Finite-Slab"-Methode für die kohärente Streuung von Argon auf Graphit - auch Hansen und Taub in /98/.

(vi) Anharmonische Effekte

Gemäß den Überlegungen im vorigen Kapitel ist auch der Einfluß der dynamischen Kopplung mit dem Substrat auf die inkohärente Streuung der Schicht nicht ausreichend, die Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie zu erklären.

Im Folgenden soll daher als mögliche Erklärung die Anharmonizität der Gitterschwingungen betrachtet werden. Um ein Bild über die Größenordnung der anharmonischen Beiträge zum Potential und über die Qualität der zu erwartenden Effekte zu erhalten, wurde das Potential bezüglich der Auslenkungen der harmonischen Normalmoden am Γ -Punkt unter Zugrundelegung der zu Beginn dieses Kapitels eingeführten Potentialansätze berechnet.

Die Abb. 50a, b zeigt den Vergleich der der harmonischen Näherung zugrunde liegenden Potentiale mit dem aus der Summation der entsprechenden Paarpotentialansätze direkt berechneten. Für die Translationsmode x zeigt sich, daß das "reale" Potential auf der rechten Seite wesentlich flacher ist als das harmonische, während für die Librationsmode L_x das harmonische Potential für größere Protonenauslenkungen flacher verläuft als das direkt berechnete. Die innerhalb der harmonischen Näherung berechneten Protonenauslenkungen bei $T = 100$ K liegen im Bereich von $0.16 \text{ \AA} \dots 0.27 \text{ \AA}$.

Der einseitig flache Verlauf der "realen" Potentiale für Translationen parallel zur Oberfläche sollte neben einer Frequenzverschiebung zu kleineren Frequenzen auch größere Teilchenamplituden bei gegebener Temperatur zur Folge haben. Andererseits sollte für die im Frequenzbereich um $5 \dots 6 \text{ meV}$ (harmonisch) angesiedelten L_x, L_y -Moden der steilere Verlauf

des "realen" Potentials den gegenteiligen Effekt hervorrufen. Zusammengenommen könnte dies eine Erklärung für das relativ zu starke Auftreten von inelastischer Streuung im Bereich kleiner $\Delta\hbar\omega$ sein. Da die anharmonischen Kopplungen aber nicht nur die Potentialform für die Normalmoden (Phononen) ändern - was dann relativ leicht mit der Theorie eines eindimensionalen anharmonischen Oszillators behandelt werden könnte - sondern die Moden zusätzlich mischt (Phonon-Phonon-Streuung, Phononzerfall etc.), d.h. strenggenommen diese Moden keine Eigenzustände des Systems mehr sind und allenfalls noch als Quasiteilchen mit verschobener Frequenz und endlicher Lebensdauer zu betrachten sind, ist eine genauere theoretische Behandlung ihres Einflusses auf die Streuung sehr aufwendig /100/.

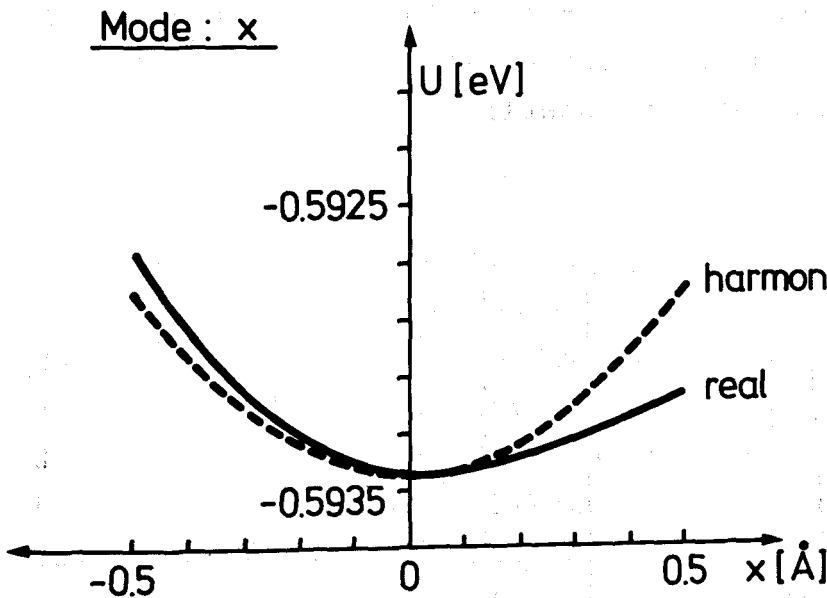
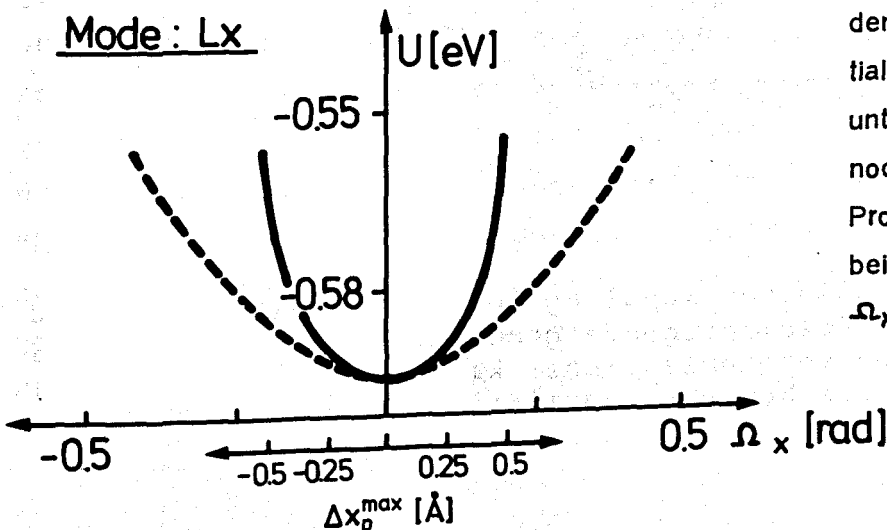


Abb.: 50

Potentiale für 2 Normalmoden am Γ -Punkt, berechnet mit den Potentialansätzen (21, 22) im Vergleich zu den entsprechenden harmonischen Potentialen. Die Ordinate der unteren Teilabbildung ist noch um die maximalen Protonenauslenkungen bei der Winkelauslenkung Ω_x ergänzt.



Um ohne Rechnung genaueren Aufschluß über den Einfluß anharmonischer Effekte zu erlangen, wurde aufgrund der oben gezogenen Schlußfolgerungen trotz großer Intensitätsschwierigkeiten noch eine TOF-Messung (C_6H_6 auf Carbo-pack) bei $T = 30K$ durchgeführt und mit einer durch das Verhältnis der Bosefaktoren $n(\omega, T=30K)/n(\omega, T=100K)$ skalierten Messung bei 100 K verglichen. Bei strenger Gültigkeit der harmonischen Näherung⁺ sollte die 1-Phononstreuung beider Messungen nach dieser Manipulation übereinstimmen. Da sowohl im harmonischen wie auch im anharmonischen Kristall durch die Temperaturreduktion die mittlere Bewegungsamplitude der Teilchen verkleinert wird, "sieht" das Phonon im Mittel bei der kleineren Temperatur ein Potential, das der harmonischen Näherung ähnlicher ist als bei hoher Temperatur. Abb. 51 zeigt den Vergleich der inelastischen Streuung bei $T = 30 K$ in Vergleich mit der von $T = 100 K$ auf 30 K heruntergerechnete Streuung von C_6H_6 auf Carbo-pack. Man erkennt eine deutliche Reduktion der

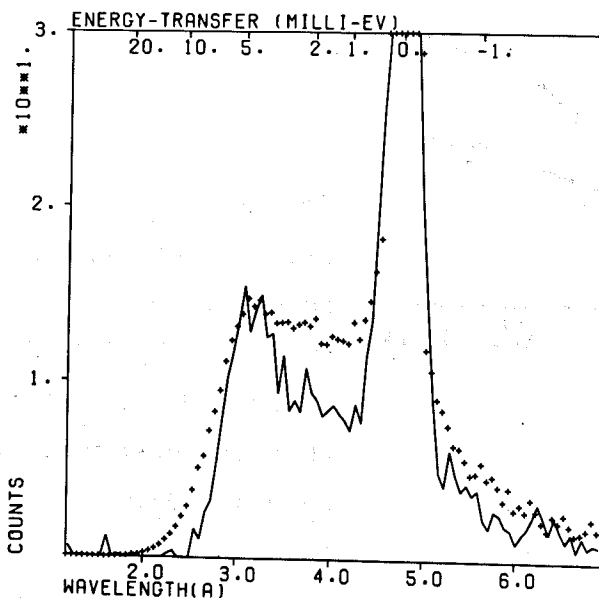


Abb. : 51

Inelastische Streuung von C_6H_6 ($\theta = 0.8$) auf Carbo-pack bei $T = 30 K$ (durchgezogene Linie) im Vergleich zur durch Multiplikation mit dem Verhältnis der entsprechenden Bosefaktoren auf 30 K umgerechneten 100 K Daten.

⁺ Wegen der epitaktischen Kopplung an das Graphitgitter wird die sonst zu berücksichtigende große thermische Ausdehnung bis auf den hier vernachlässigbar kleinen Wert des Graphits parallel zur Schicht reduziert.

Streuung mit $\Delta\omega \leq 4$ meV wie sie bei einer Annäherung an das harmonische Verhalten nach den in (IV.3.iii) vorgestellten Theoriespektren zu erwarten war! Die zusätzliche Intensität der 100 K $\rightarrow$ 30 K Daten bei hohen Energieüberträgen ist auf Mehrphononstreuung zurückzuführen.

Wie schon erwähnt, verbreitern Anharmonizitäten die Phononfrequenzen, entsprechend den endlichen Lebensdauern der Phononen, dies könnte ein Grund für die Nichtbeobachtbarkeit der feineren Peakstruktur der Theorie in den Daten bei 100 K sein. Eine Entscheidung ob eine solche Struktur in den 30 K Daten vorhanden ist, ist wegen der unzureichenden Statistik leider nicht möglich. Außerdem wird im nächsten Abschnitt noch ein weiterer Effekt, der in diese Richtung wirkt, diskutiert.

(vii) "Finite Size"-Effekte

Neben einer gewissen "Verwaschung" des Spektrums durch anharmonische Lebensdauerereffekte ist die wesentliche Ursache für das "Verwaschen" von Van Hove Singularitäten im Spektrum die sehr kleine Größe der 2D Kristallite. In III wurde für Grafoil ein Wert für die Kohärenzlänge L von $L \approx 100$ Å erhalten, was einem 2D-Benzol-Kristallit mit nur etwa 15×15 Molekülen entspricht, für Carbo-pack mit einer geschätzten Kohärenzlänge von $L \leq 50$ Å sind die Verhältnisse noch wesentlich krasser. Mit welchem Einfluß auf das Spektrum ist nun aufgrund der endlichen Systemgröße, im Vergleich mit einem unendlich ausgedehnten System zu rechnen? Strenggenommen ist keine Klassifizierung der Schwingungsmoden nach einem Wellenvektor $\vec{q}$ mehr möglich. Die Dispersionskurven (Abb. 40) werden hinfällig. Statt dessen ist nun der Kristallit als "Makromolekül" mit 6 N irgendwie gearteter Schwingungsmoden zu betrachten. Natürlich werden bei nicht zu kleiner Systemgröße die meisten der Eigenvektoren des Makromoleküls einem Phonon mit definiertem $\vec{q}$ ähneln, und die ungefähre Frequenz

kann wieder Abb. 40 entnommen werden. Eine untere Grenze für die zu erwartenden Verwaschungseffekte erhält man, falls man die endlichen Kristallite mit periodischen Randbedingungen ausstattet. Dann bleiben die Dispersionskurven erhalten, gelten jedoch nur auf einem diskreten $\vec{q}$ -Raster aus Punkten in der OBZ, d.h. für einen 15×15 großen Kristall ist jeder Weg in Abb. 40 in 15 Teile zu teilen und nur die Frequenzen an den Teilungsstellen werden beobachtet. Da nun durch Mittelung über Formen und Größen der Kristalliten pro Mode mindestens mit einer Frequenzverteilung, die den Abstand zweier aufeinanderfolgender Teilungspunkte entspricht, zu rechnen ist, kommt man zu einer Abschätzung von ≈ 1 meV für die Verwaschung der Spektren in den hier vorliegenden Fällen. Noch nicht berücksichtigt ist dabei das eventuelle Auftreten von Randlinienmoden der Kristallite.

(viii) Mehrfachstreuung

Mit wesentlichen verfälschenden Einflüssen der Mehrfachstreuung auf die oben diskutierten Eigenschaften der inkohärenten inelastischen Streuung der festen Phase von Benzol auf Graphit ist nicht zu rechnen. Eine ausführliche Diskussion zu diesem Thema wird im Anhang A3 gegeben.

V. Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Struktur von adsorbierten Benzol- und Toluolschichten auf den 0001-Flächen von Graphit im Bereich einer BET-Monolage untersucht. Zur Strukturbestimmung wurde die kohärente Neutronenstreuung an auf Grfoil adsorbierten Molekülschichten benützt. Der Hauptteil der Strukturuntersuchungen wurde mit deuterierten Molekülschichten durchgeführt, zur Erhärtung der so gewonnenen Strukturmodelle wurde jedoch für einzelne Temperaturen auch die Braggstreuung von protonenhaltigen Schichten herangezogen. Trotz des großen inkohärenten Streuquerschnitts der Protonen ließ sich das kohärente Streusignal wegen seiner anderen $\vec{Q}$ -Abhängigkeit gut vom inkohärenten Untergrund trennen. Wegen der großen Änderung der Streulänge an den Wasserstoffplätzen lieferten die Daten von protonierten Schichten wertvolle Zusatzinformationen.

Die Messungen mit den deuterierten Proben wurden in Form eines Temperaturlaufs durchgeführt, wobei von 40 K bis 250 K alle 10 K ein Beugungsspektrum registriert wurde. Hierbei erhält man eine Übersicht über die verschiedenen auftretenden Phasen der Adsichten und deren Übergangstemperaturen.

Beim Benzol (Bedeckungsgrad $\theta = 0.5, 0.8, 1.5$) wurden zwei Phasen entdeckt: eine Tieftemperaturphase unterhalb einer nur leicht bedeckungsgradabhängigen Temperatur im Bereich von 150 K und eine Hochtemperaturphase oberhalb dieser Temperatur. Der Phasenübergang äußert sich innerhalb des Intervalls $\Delta T = 10$ K als völlig abrupte Änderung der Kohärenzlänge von 100 Å unterhalb der Übergangstemperatur auf unter 20 Å oberhalb dieser Temperatur.

Die Tieftemperaturphase konnte anhand einer Analyse von Form, Lage, Intensität der 3 beobachtbaren Braggreflexe und von deren Temperatur- und Bedeckungsgradabhängigkeit als epi-

taktische $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ Struktur identifiziert werden. Die Benzolringe liegen flach auf der Graphitoberfläche; in Abb. 19 ist dieses Strukturmodell graphisch dargestellt. Die bei einem Bedeckungsgrad von $\theta = 1.5$ nicht mehr in die Schicht passenden Moleküle bilden kleine Kristallite von 3D Benzol. Sie sind am Auftreten von entsprechenden zusätzlichen Braggreflexen, neben der ungeänderten Streuung der Adsicht, zu erkennen.

Die Hochtemperaturphase zeigt etwa an der Stelle des ersten Braggreflexes der epitaktischen Schicht einen breiten Strukturpeak, wie er etwa von einer Flüssigkeit erwartet werden kann. Die Bedeckungsgradabhängigkeit der Lage dieses Peaks läßt auf eine hohe Kompressibilität der Adsicht schließen. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse inelastischer Messungen an dieser Phase (s.u), die eine große Mobilität der Moleküle innerhalb der Schicht zeigen, kann die Hochtemperaturphase als 2D-Fluid klassifiziert werden.

Im Fall von Toluol ($\theta = 0.9$) wurden mittels der Temperaturabhängigkeit der Neutronenbeugungspektren sogar drei verschiedene Phasengebiete identifiziert. Unterhalb von 70 K liegt eine epitaktische 3×3 Struktur vor. Die nähere Analyse zeigt, daß auch hier das Molekül flach auf der Oberfläche liegt; ein Vorschlag für die detaillierte Struktur ist in Abb. 28 dargestellt. Zwischen 70 K und 140 K liegt eine inkommensurable, modulierte und/oder verzerrte feste Phase vor. Neben der Verschiebung von Braggreflexen werden hier Verbreiterungen beobachtet, die vermutlich von Aufspaltungen herrühren. Dies würde bedeuten, daß die Struktur verzerrt und/oder moduliert ist. Oberhalb von 140 K geht das System in eine fluide Phase über. Der Unterschied zu Benzol auf Graphit besteht also im Auftreten einer inkommensurablen Zwischenphase vor dem endgültigen "Schmelzen" in die fluide Phase. Der Grund für das Fehlen dieser Zwischenphase beim Benzol liegt vermutlich an der guten Übereinstimmung der durch das Substrat vorgegebenen Geometrie mit der Größe und Gestalt des Benzolmoleküls.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die dynamischen Eigenschaften der beiden Phasen von Benzol auf Graphit mittels inelastischer, inkohärenter Neutronenstreuung untersucht. Hierzu wurden ausschließlich protonierte Molekülschichten benutzt, wobei wegen des extrem großen inkohärenten Streuquerschnitts des Protons praktisch nur die Einteilchenbewegung (Selbstkorrelationsfunktion) der Protonen beobachtet wird.

Die Hochtemperaturphase von Monolagen Benzol auf Graphit zeigt eine quasielastische Streuung, die auf eine ähnliche Beweglichkeit der Moleküle ($T = 200 \text{ K}$) - bis auf die Beschränkung auf Bewegungen parallel zur Oberfläche - wie in der 3D Flüssigkeit bei Raumtemperatur hindeutet. Im einzelnen ergibt sich eine effektive Protonendiffusionskonstante ($T = 200 \text{ K}$) von $D = 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$. Die Aktivierungsenergie für D ist praktisch identisch mit derjenigen für flüssiges 3D Benzol.

Die Tieftemperaturphase zeigt das Streubild eines Festkörpers mit intensiven elastischen Linien und intensitätsschwacher inelastischer Streuung. Der Charakter der inelastischen Streuung ist ähnlich der Phononstreuung eines 3D Molekulkristalls. Um genauere Informationen über die innere Dynamik dieser Phase zu gewinnen, wurde für die $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ Struktur gemäß Abb. 19 ein gitterdynamisches Modell erstellt. Das Benzolmolekül wurde dabei als starr angenommen, die intermolekulare und die Molekül-Graphit-Wechselwirkung wurde durch die üblichen 6-exp- bzw. 6-12-Potentiale dargestellt, wobei das Substrat als starres externes Potential behandelt wurde. Mit Hilfe dieses Modells wurde die inelastische inkohärente 1-Phononstreuung berechnet. Das Ergebnis wurde mit den Daten bei 100 K verglichen. Es zeigte sich, daß das Modell die Zustandsdichte für Energien oberhalb 3 meV in ihrem groben Verlauf wiedergibt. Sie sagt jedoch Feinstrukturen vorher, die nicht beobachtet wurden und außerdem für Energien unterhalb etwa 3 meV geringere Intensität als beobachtet. Beim Versuch der Erklärung dieser Diskrepanz konnten durch entsprechende

Erweiterung der Theorie Mehrphononstreuung und durch Berechnung eines einfacheren Modellsystems der Einfluß der dynamischen Kopplung der Adschicht an das Substrat als Ursache ausgeschlossen werden. Eine Betrachtung der Potentialfunktionen für die Normalmoden an Γ -Punkt zeigte schließlich, daß mit erheblichen anharmonischen Effekten gerechnet werden muß.

In Übereinstimmung mit dieser Überlegung zeigte eine Messung bei 30 K im Vergleich zur Messung bei 100 K eine Verminderung der Streuintensität unterhalb 3 meV. Anharmonizitäten und "Finite Size" Effekte führen auch zu einer weitgehenden Verwaschung der von der Theorie gelieferten Feinstruktur der Spektren.

VI. Anhang

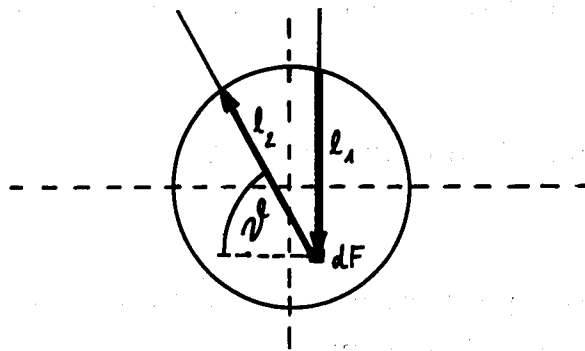
- A1: Entwicklung für eine energieabhängige Selbstabsorptionskorrektur
- A2: Rohdaten vor der Differenzbildung - Ein Beispiel
- A3: Der Einfluß der Mehrfachstreuung
- A4: Berechnung der dynamischen Kopplung Adsicht-Substrat für einfache Modellsysteme
- A5: Computergerechte Formulierung der 1-Phononstreuformel IV.(34)
- A6: Zur Bewegungsgleichung für ein starres Molekül

A1: Entwicklung für eine energieabhängige Selbstabsorptionskorrektur

Der Selbstabschirmungsfaktor γ^{-1} für eine säulenförmige, senkrecht zur Streuebene angeordnete Probe läßt sich wie folgt berechnen:

$$\gamma^{-1}(E_0, E_1) = \frac{1}{F} \int_{\odot_F} dF e^{-\Sigma(E_0) l_1 - \Sigma(E_1) l_2} \quad (A1.1)$$

wobei F die Probenfläche, $\Sigma(E)$ der Wirkungsquerschnitt für das Entfernen eines Neutrons mit der Energie E aus einem Strahl durch die Probe, l_1 und l_2 sind der folgenden Abb. zu entnehmen.



Für ein energieunabhängiges Σ ist es praktikabel das 2-dimensionale Integral für jeden Streuwinkel numerisch zu berechnen. Für ein $\Sigma(E)$ muß γ^{-1} für jeden Streuwinkel und jeden Flugzeitkanal berechnet werden. Eine direkte numerische Integration ist dann in der Regel zu rechenintensiv. Daher sei im Folgenden eine Entwicklung für γ^{-1} nach $\Sigma(E)$ angegeben, die in der hier vorgestellten Form für zylindrische Proben mit einer Strahlschwächung $\leq 50\%$ den Rechenaufwand drastisch verringert.

$$\begin{aligned} \gamma^{-1} = 1 & - A (R \Sigma(E_0) + R \Sigma(E_1)) + \\ & B (R^2 \Sigma(E_0)^2 + R^2 \Sigma(E_1)^2) + \\ & C(\varphi) R^2 \Sigma(E_0) \Sigma(E_1) + \dots + O(R^3 \Sigma^3) \end{aligned} \quad (A1.2)$$

mit

$$A = \int_{\ominus R=1} l_1 dF = 8/3 \quad B = \frac{1}{2} \int_{\ominus R=1} dF = \pi/2$$

$$C(\vartheta) = \int_{\ominus R=1} l_1 l_2(\vartheta) dF \quad (A1.3)$$

$C(\vartheta)$ kann einmalig berechnet und dann für alle benötigten Streuwinkel tabelliert werden. Die Güte der Entwicklung hängt von der Genauigkeit der Entwicklung $e^{-x} = 1 - x + x^2/2$ mit $R\Sigma < x < 2R\Sigma$ ab, für $x = 0.5$ ist die Abweichung 3 %, für $x = 1$ 26 %. Für größere $R\Sigma$ kann das Verfahren durch die Entwicklung der exp-Funktion im Integranden von (A1.1) bis über die 2. Ordnung hinaus erweitert werden, es sind dann weitere Integrale vom Typ $C_{mm} = \int_{\ominus R=1} l_1^m l_2^m(\vartheta) dF$ zu tabellieren.

Die wichtigste und meist schwer zu erfüllende Voraussetzung ist allerdings eine genaue Kenntnis des Verlaufs von $\Sigma(E)$, diese ist nur in von Absorption dominierten Fällen einfach ($\Sigma(E) \sim 1/\sqrt{E}$).

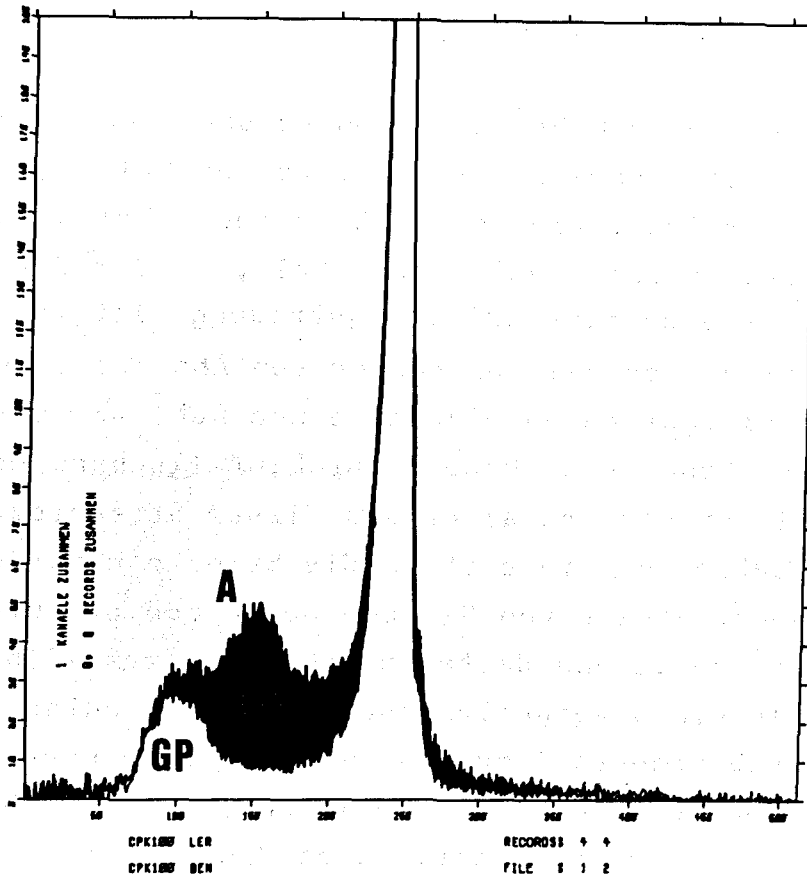
A2: Rohdaten vor der Differenzbildung - Ein Beispiel

Um dem Leser einen Eindruck von der Größe des Meßeffektes bei Absorption von Benzol oder ähnlichen Substanzen auf mikrokristallinen Graphitsubstraten zu geben, sind in Abb. A2.1 Rohdaten einer Messung, Benzol auf Carbopack B, $\theta = 0.8$, $T=100K$ mit der entsprechenden Leermessung verglichen. Um die Intensitäten vergleichbar zu machen, wurde bei beiden Messungen jeweils ein konstanter Untergrund abgezogen und beide wurden jeweils auf die gleiche Monitorzählrate normiert.

In der Leermessung erkennt man die bei Kanalzahlen um 100 maximale, kohärente Phononstreuung des Graphitpulvers, die auch in der Messung mit Benzol im Bereich Kanal < 100 dominiert. Bei kleineren Energieüberträgen ist die Zusatzstreuung durch die Adsicht mindestens ebenso groß wie die Phononstreuung der Leermessung, d.h. die Differenzbildung stellt dort kein großes Problem dar, insbesondere erzeugen von der Adsicht eventuell hervorgerufene, kleine Änderungen der Graphitgitterdynamik - d.h. der Phononstreuung von Graphit - keine nennenswerten Signale in der Differenz.

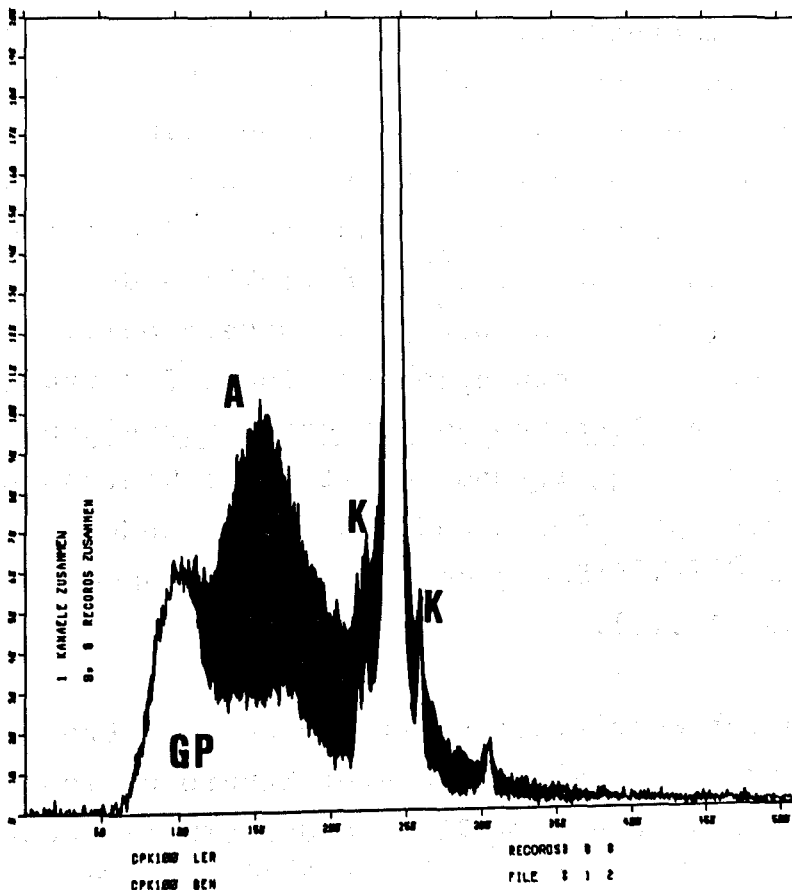
Für Grafoil ist die Situation wegen der kleineren Oberfläche etwas - aber nicht erheblich - ungünstiger.

Problematischer ist die Differenzbildung der elastischen Linien, da ein starker Untergrund schon bei der Leermessung vorhanden ist (2fach 002-Braggstreuung, vgl. A3), der durch die Adsorption geändert wird (Selbstabschirmung, Änderung des 002-Reflexes).



A =
Adsorbatstreuung
(schwarze Fläche)

GP =
Streuung von
Graphitphononen



K =
Streuung am
Kryostaten

Abb.: A 2.1

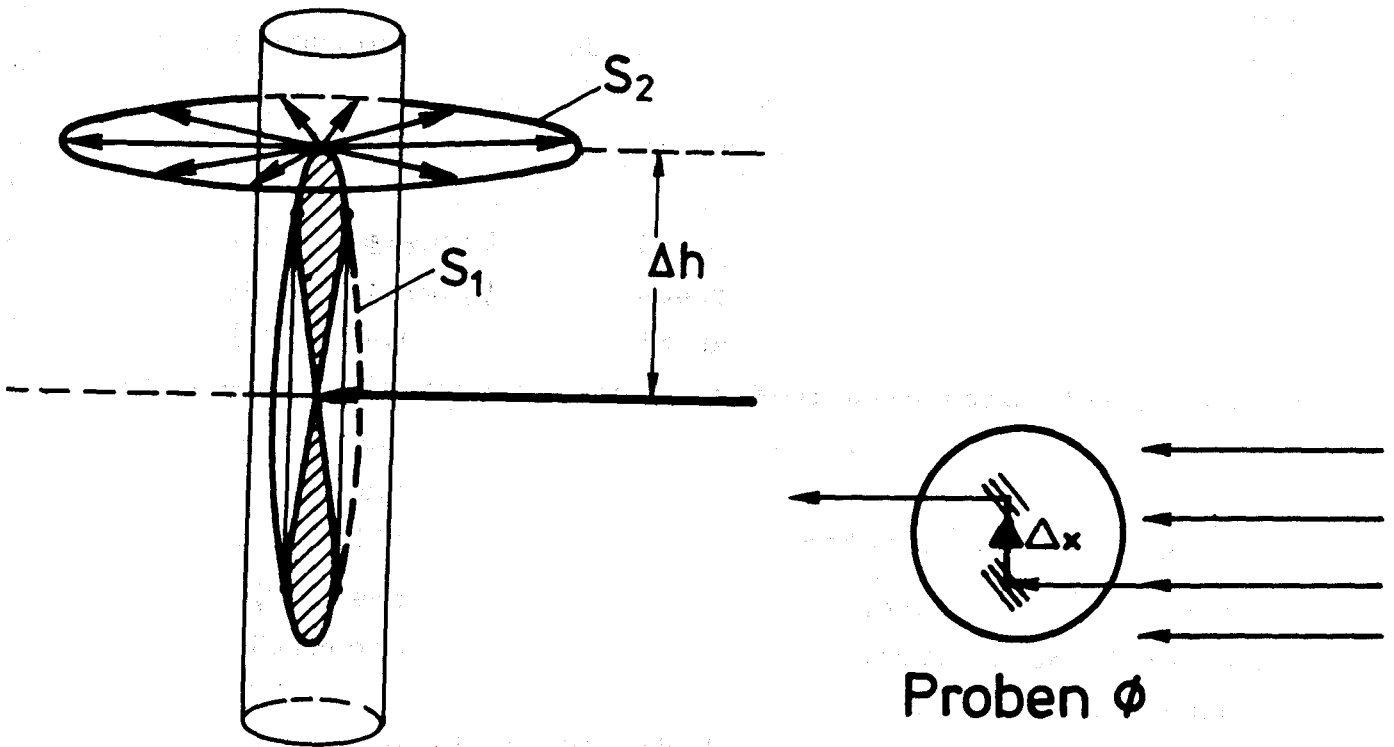
Rohdaten (nach Abziehen eines konstanten Untergrundes und Normieren) für Leer-
messung und Messung mit Benzol, Substrat: Carboxpack B, $\theta = 0.9$, $T = 100$ K für
mittlere und große Streuwinkel.

A3: Der Einfluß der Mehrfachstreuung

Da die einzig dominierenden Mehrfachstreuungsprozesse eine Braggstreuung $(002)^+$ und einen anderen Streuprozess enthalten, ist ihr Einfluß noch relativ einfach zu übersehen. Der überragende Mehrfachstreuungsprozess liegt in dem Fall, in dem der "andere" Streuprozess auch eine 002 Braggstreuung ist, vor. Der Effekt dieses Prozesses sei nun anhand von Abb. A3.1a erläutert. Die erste Braggstreuung erzeugt einen Debye-Scherrer Kegel, der fast eine Scheibe senkrecht zur Einfallsebene darstellt, der Ring S1 ist der Ort aller aus diesem Streuprozess hervorgegangenen Neutronen, die seitdem die Strecke h zurückgelegt haben. An jeder Stelle von S1 kann nun durch erneute Braggstreuung ein durch S2 angedeuteter Debye-Scherrer-Ring erzeugt werden, allerdings verweilen nach oben bzw. unten gestreute Neutronen besonders lange in der hier verwendeten langgestreckten Probe, so daß Fälle wie in Abb. 3.1a angedeutet besonders häufig sind. Wie man sieht, führt dies zu einem isotropen Untergrund elastisch gestreuter Neutronen in der Streuebene. In der Flugzeitmethode erscheinen diese Neutronen wegen ihres längeren Flugweges als Schwanz an der Energieverlustseite (bzgl. der Neutronen) der elastischen Linie, wie in Abb. A3.1b angedeutet. Dieser Effekt wurde durch den in II.1(ii) erwähnten Einbau von Stapeln von Gadoliniumplättchen in die Proben weitgehend reduziert. Die Extinktion durch reine Streuung wird hier teilweise in Absorption umgewandelt. Nach dieser Maßnahme liegt die Richtung, in der einmal 002 braggreflektierten Neutronen am längsten in der Probe verweilen, in der Streuebene. Die 2. Braggstreuung lenkt diese Neutronen wieder in Vorwärtsrichtung. Durch dadurch auftretende längere Wege wird ebenfalls die Auflösung der Flugzeitmessungen etwas beeinträchtigt (Abb. A3.1c).

Für die Diskussion der Mehrfachstreueffekte der Art Braggstreuung - Andere reicht es also in erster Näherung einen zusätzlichen Fluß von λ_0 -Neutronen $\pm 91^\circ$ von der einfallenden

⁺ Bei der verwendeten Einfallswellenlänge von $\lambda_0 = 4.78 \text{ \AA}$ ist dies der einzige Graphitreflex, der erreichbar ist, der Streuwinkel liegt bei 91° .



a.)

c.)

b.)

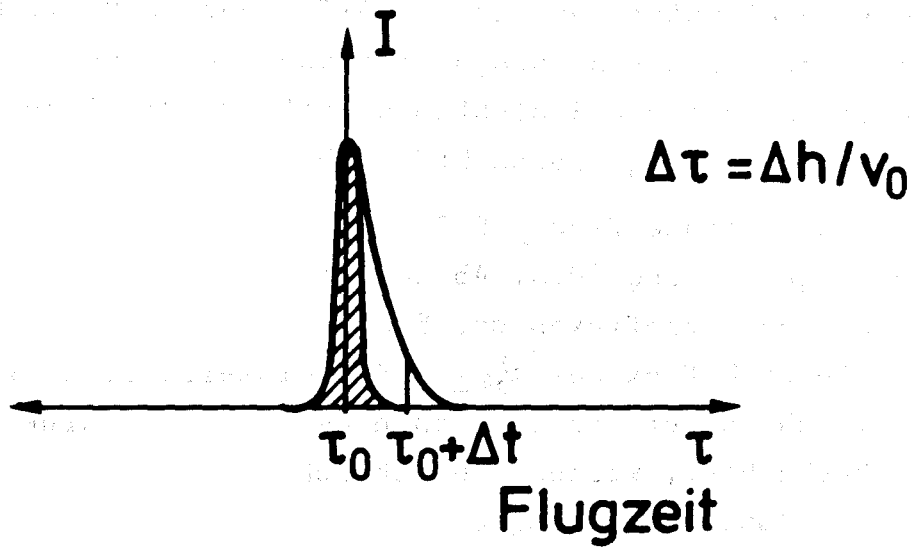


Abb.: A 3.1

Mehrfachstreuungseffekte durch 2fache Streuung am oo2-Reflex von Graphit.

Strahlrichtung innerhalb der Streuebene anzunehmen. Die Prozesse Andere - Braggstreuung werden durch die Annahme der Erzeugung eines Debye-Scherrer-Rings durch λ_1 -Neutronen in der Streuebene abgedeckt.

Im Folgenden sei der Einfluß auf das Differenzsignal angedeutet.

Einleitend sei bemerkt, daß auch für das Streusignal der Adschiicht der dominierende Effekt des Graphitsubstrats in einer Entfernung von Neutronen aus der Streuebene d.h. einer Extinktion, besteht. Dies wird in der Absorptionskorrektur berücksichtigt.

Weiterhin sind zu beachten:

- Der isotrope Untergrund durch 2fache Braggstreuung, der trotz Gd noch, wenn auch mit vermindelter Intensität, vorhanden ist, ändert sich, falls die Intensität des 002 Reflexes durch Interferenz mit der Adschiicht geändert wird. Dies ist insbesondere bei den hier verwendeten deuterierten Adschiichten der Fall und führt zu einem isotropen (elastischen) Untergrund in der Differenz. Glücklicherweise stört das die Beugungsuntersuchungen nicht⁺. Bei den protonenhaltigen Schichten übersteigt die inkohärente elastische Streuung diesen Effekt bei weitem.
- Durch den Neutronenfluß $\pm 91^\circ$ zur Einfallsrichtung bzw. durch Braggstreuung (d.h. Ablenkung um $\pm 91^\circ$) von Neutronen aus Strukturreflexen der Schicht, sollten zu jedem beobachteten Reflex bei $\nu_{hk} \pm 91^\circ$ "Geisterreflexe" entstehen. Im Rahmen der statistischen Genauigkeit wurde so etwas nicht beobachtet, woraus man schließen kann, daß dieser Effekt für unsere Beugungsmessungen keine Rolle spielt.
- Die Kombination KWS - 002 Braggstreuung kann bei Änderung der KWS durch Adsorption eventuell neben Interferenzeffekten zu Störungen in der Differenzintensität in der Umgebung des 002 Reflexes führen.

⁺ Störend ist natürlich das schlechte Signal/Untergrund Verhältnis, das durch die Graphitstreuung bedingt ist.

Die inkohärente, inelastische Streuung wird durch die oben erwähnten Prozesse dadurch beeinflusst, daß bei einem bestimmten Streuwinkel θ auch Neutronen mit Q -Werten $\neq Q(\theta, \omega)$ ankommen, d.h. es tritt eine gewisse Verschmierung der ohnehin glatten Q -Abhängigkeit der Streuintensitätsverteilung auf. Ein Vergleich von Meßdaten bei kleinen und großen Streuwinkeln zeigt jedoch auch in diesem Fall, daß Mehrfachstreuprozesse dieser Art weitgehend vernachlässigbar sind. Einzig die quasielastische Streuung in der Nähe des 002 Braggreflexes kann durch intensive, quasielastische Streuung einmal braggreflektierter Neutronen dort zusätzlich quasielastische Intensität liefern (vgl. IV.2). Der Einfluß höherer Streuprozesse und insbesondere der von mehrfach inelastischer Streuung ist noch wesentlich kleiner und daher erst recht vernachlässigbar.

A4: Formalismus zur Behandlung der dynamischen Kopplung zweier harmonischer Systeme

Im Folgenden wird 1. das Problem zweier gekoppelter linearer Ketten und 2. das Problem einer Adsicht auf einem einfachen Modellsubstrat etwas ausführlicher als in Kap. IV.3. behandelt. Die vorgestellte Rechenmethode bedient sich der Gittergreenfunktionen und der Dysongleichung, nähere Informationen dazu findet man beispielsweise in /66/ und /99/.

In Matrixdarstellung ist die GF eines Systems:

$$\tilde{G}^{\pm} = (\tilde{\Phi} - (\omega^2 \mp i\epsilon) \tilde{M})^{-1}$$

wobei $\tilde{\Phi}$ die Kraftkonstantenmatrix und $\tilde{M}$ die Teilchenmasse -i.A. auch eine Matrix - ist.

Je nach Symmetrie läßt sich $\tilde{G}$ blockdiagonal faktorisieren, insbesondere läßt sich bei diskreter Translationssymmetrie jeder Wellenvektor $\vec{q}$ einzeln betrachten, und die Dimension von $\tilde{G}(\vec{q})$ ist $3s \times 3s$ wobei s die Anzahl der Atome in der Basis des Gitters ist.

Die Greenfunktion eines Systems aus zwei ungekoppelten Systemen ist:

$$\tilde{G}_0 = \left(\begin{array}{c|c} \tilde{G}_1 & 0 \\ \hline 0 & \tilde{G}_2 \end{array} \right)$$

Die Kopplung beider Systeme kann dann als Störung, $\tilde{J}$, aufgefaßt werden und die neue Gesamt-GF ergibt sich aus der Dyson-Gleichung:

$$\tilde{G} = \tilde{G}_0 (\tilde{I} + \tilde{J} \tilde{G}_0)^{-1}$$

mit

$$\tilde{J} = \Delta \tilde{\Phi} - \omega^2 \Delta \tilde{M}$$

Die Störung, die die Kopplung zweier Systeme beschreibt, läßt sich schreiben als:

$$\tilde{J} = \begin{pmatrix} 0 & \tilde{J}_{12} \\ \tilde{J}_{21} & 0 \end{pmatrix}$$

Die Diagonalterme von $\tilde{J}$, diag , sind in dem Fall, daß die "ungekoppelten" Systeme schon in dem externen Kraftkonstantenfeld des jeweils anderen, als starr angenommenen Systems, behandelt worden sind, schon berücksichtigt und somit = 0 zu setzen.

Für die Abschätzung der Neutronenstreuung eines Teilsystems ist die Tatsache wichtig, daß $(G^{-AA}(\omega) - G^{+AA}(\omega))$ schon alle wesentlichen Informationen zur Berechnung der Phononstreuung enthält, wie besonders am Beispiel der inkohärenten Streuung deutlich wird. In der $\vec{q}$ -Darstellung ist:

$$G_{ij}^{\pm\mu\nu}(\vec{q}, \omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{\sigma} \frac{u_i^{\mu}(\vec{q}, \sigma) u_j^{\nu}(\vec{q}, \sigma)^*}{\sqrt{M_{\mu}} \sqrt{M_{\nu}} \{ \omega^2(\vec{q}, \sigma) - \omega^2 \mp i\epsilon \}}$$

Man erkennt sofort, daß $d^2 \sigma_{inc}^1 / d\omega d\Omega$ durch G ausgedrückt werden kann, ($e^{-2W_{\mu}} \approx 1$):

$$\frac{d^2 \sigma_{inc}^1}{d\omega d\Omega} (Q, \omega) \sim \tilde{m}(\omega, T) \frac{k'}{k} \sum_{\vec{q}} \sum_{\mu} \sigma_{\mu}^{inc} e^{-2W_{\mu}} \sum_{ij} Q_i (G_{ij}^{-\mu\mu} - G_{ij}^{+\mu\mu}) Q_j$$

da $G_{ij}^{-\mu\mu} - G_{ij}^{+\mu\mu} = \frac{2}{\pi} \sum_{\sigma} \frac{u_i^{\mu} u_j^{\mu*}}{12\omega} \{ \delta(\omega - \omega(\vec{q}, \sigma)) + \delta(\omega + \omega(\vec{q}, \sigma)) \}$

Als einfaches Modell wurde die Kopplung zweier linearer Ketten (vgl. IV.3.iv) untersucht, da die externen Potentiale durch die jeweils andere Kette schon berücksichtigt wurde, also:

$$\omega_{1,2}^2(q) = (2 k_{1,2} (1 - \cos qa) + \Delta) / M_{1,2}$$

$$G_{00}^{\pm 1,2}(q, \omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{M} \cdot \frac{1}{\{ \omega_{1,2}^2(q) - \omega^2 \mp i\epsilon \}}$$

gilt:

$$\tilde{G}^0(q, \omega) = \begin{pmatrix} G_1^0 & 0 \\ 0 & G_2^0 \end{pmatrix}$$

$$\tilde{J}(q) = \begin{pmatrix} 0 & \Delta \\ \Delta & 0 \end{pmatrix}$$

Die GF für die Atome der Kette in gekoppelten Systemen kann dann durch die Dyson-Gleichung berechnet werden:

$$G_1^{-1}(q, \omega) = \frac{\omega_2^2(q) - \omega^2 + i\varepsilon}{M_1 (\omega_1^2(q) - \omega^2 + i\varepsilon)(\omega_2^2(q) - \omega^2 + i\varepsilon) - \Delta^2 / M_2} =$$

$$\frac{\left(\frac{\omega_2^2(q) - \hat{\omega}_1^2(q)}{\hat{\omega}_2^2(q) - \hat{\omega}_1^2(q)} \right)}{M_1 (\hat{\omega}_1^2(q) - \omega^2 + i\varepsilon)} + \frac{- \left(\frac{\omega_2^2(q) - \hat{\omega}_2^2(q)}{\hat{\omega}_2^2(q) - \hat{\omega}_1^2(q)} \right)}{M_1 (\hat{\omega}_2^2(q) - \omega^2 + i\varepsilon)}$$

mit den neuen Frequenzen:

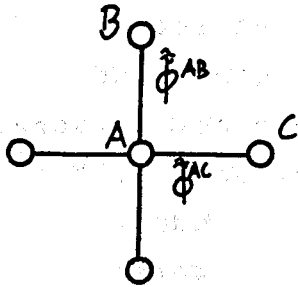
$$\hat{\omega}_{1,2}^2(q) = \frac{\omega_1^2(q) - \omega_2^2(q)}{2} \pm \frac{\omega_1^2(q) - \omega_2^2(q)}{2} \sqrt{1 + \left(\frac{2}{\omega_1^2(q) - \omega_2^2(q)} \right) \frac{\Delta^2}{M_1 M_2}}$$

wobei $\hat{\omega}_1$ mit dem Amplitudenquadrat

$$A = \frac{1}{M_1} \left(\frac{\omega_2^2 - \hat{\omega}_1^2}{\hat{\omega}_2^2 - \hat{\omega}_1^2} \right) \quad \text{und} \quad \hat{\omega}_2 \quad \text{mit} \quad B = \frac{1}{M_1} \left(\frac{\hat{\omega}_2^2 - \omega_2^2}{\hat{\omega}_2^2 - \hat{\omega}_1^2} \right)$$

in der Bewegung von Atomen der Kette 1 vertreten sind. Die graphische Darstellung für ein Beispiel hierzu ist in (IV.3. iv.) gegeben.

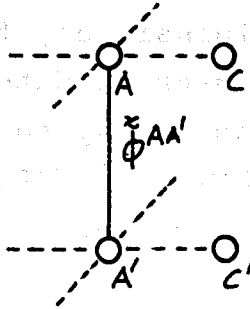
Ein realistischeres Modell für Benzol auf Grafoil erhält man, falls man von einem einfachen tetragonalem 3D-Gittermodell ausgeht (vgl. IV.3.iv.), die Kopplungen in der Schicht seien:



$$\tilde{\phi}^{AB} = \begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \gamma \end{pmatrix}$$

$$\tilde{\phi}^{AC} = \begin{pmatrix} \beta & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \gamma \end{pmatrix}$$

(und zwischen den Schichten)



$$\tilde{\phi}^{AA'} = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix}$$

In diesen extrem einfachen Modell ist die dynamische Matrix diagonal und enthält nur cos-förmige Bänder:

$$\tilde{T}(\vec{q}) = \frac{2}{M} \begin{Bmatrix} \alpha \cos(q_x a) + \beta \cos(q_y a) + \varepsilon \cos(q_z c) - (\alpha + \beta + \varepsilon) & 0 & 0 \\ 0 & \beta \cos(q_x a) + \alpha \cos(q_y a) + \varepsilon \cos(q_z c) - (\alpha + \beta + \varepsilon) & 0 \\ 0 & 0 & \gamma (\cos(q_x a) + \cos(q_y a)) + \delta \cos(q_z c) - 2\gamma - \delta \end{Bmatrix}$$

Dies macht sie für die Berechnung der GF's in der $(\vec{q}_1, m_2)$ -Darstellung sehr einfach:

$$M \cdot G_{q_h}^{m_2, m_2}(\omega) = \begin{Bmatrix} q^{|m_2 - m_2|} (u_x, v_x(\vec{q}_h), \omega^2) & 0 & 0 \\ 0 & q^{|m_2 - m_2|} (u_y, v_y(\vec{q}_h), \omega^2) & 0 \\ 0 & 0 & q^{|m_2 - m_2|} (u_z, v_z(\vec{q}_h), \omega^2) \end{Bmatrix}$$

wobei /99/:

$$q^{|m_2 - m_2|} (u, v, \omega^2) = \frac{1}{N_z} \sum_{q_z} \frac{e^{i q_z c (m_2 - m_2)}}{u \cos(q_z c) + v - \omega^2 \pm i \varepsilon} =$$

$$\begin{cases} - \frac{1}{u} \frac{(x - \operatorname{sgn} x \sqrt{x^2 - 1})^{|m_2 - m_2|}}{\sqrt{x^2 - 1}} \operatorname{sgn} x & \text{f. } |x| > 1 \\ \frac{1}{u} (x \pm i \sqrt{1 - x^2})^{|m_2 - m_2|} & \text{f. } |x| < 1 \end{cases}$$

wobei $x = \frac{\omega^2 - V}{u}$, U die halbe Bandbreite und V die Bandmitte des jeweiligen Bandes $\omega_i(\vec{q}_i, -\pi \leq q_2 \leq \pi)$ ist.

Anders als bei der Kopplung der linearen Ketten ist es hier günstiger von einem homogenen 3D-Gitter auszugehen und die Oberfläche und die Adsicht durch Einführen einer entsprechenden Störung $\tilde{J}$ zu erzeugen. Parallel zur Oberfläche gilt weiterhin die diskrete Translationssymmetrie, so daß jedes $\vec{q}_i$ für sich behandelt werden kann, senkrecht zur Oberfläche werden 4 Schichten durch Einführung der Störung $\tilde{J}$ (vgl. Abb. 50 in IV.3) gekoppelt, die Dyson-Gleichung ist somit 12-dimensional, faktorisiert jedoch in 3, nach kartesischen Komponenten zu unterscheidenden, 4x4 Blöcken. Die numerische Lösung der Dyson-Gleichung liefert dann unter anderem die Greenfunktion der "Ad-Schicht", G^A . Der für die Streuung wichtige "Imaginärteil" für Moden, die in den ursprünglichen q_2 -Band liegen, ergibt sich unmittelbar, neue Moden ω_{loc} außerhalb dieses Bandes wurden durch Nullstellen in $1/\text{Re}^A G^A$ identifiziert. Ihre Amplitude $u_i u_j^*/M|2\omega|$ wurde durch

$$\frac{u_i u_j^*}{M|2\omega|} = \lim_{\omega \rightarrow \omega_{loc}} \frac{1}{|2\omega|} (\omega_{loc}^2 - \omega^2) \text{Re}^A G_{ij}^A(\omega)$$

mit

$$\text{Re}^A G(\omega) := 1/2 (G^+(\omega) + G^-(\omega))$$

bestimmt und entsprechend berücksichtigt. Durch Aufsummation an etwa 10^4 Punkten in der OBZ (d.h. 10^4 q_i -Punkte) wurde daraus die für die inkohärente 1-Phononstreuung der Ad-Schicht maßgebenden Greenfunktion ($\text{Im}^A G^A$) berechnet. Durch Vergleich dieser Funktion für ein Substratgitter mit realistischen Kraftkonstanten mit derjenigen für ein extrem hartes (d.h. starres) Substratgitter lassen sich sofort Aussagen über die Starres-Substrat-Näherung auf die inkohärente 1-Phononstreuung machen. Ergebnisse einer entsprechenden Rechnung sind in IV.3. Abb. 51 dargestellt.

A5: Computergerechte Formulierung der 1-Phononstreuformel IV.(34)

Falls man den Debye-Waller-Faktor vernachlässigt, wirkt die Winkelmittelung nur noch auf den Term in (34), der die auslenkungen enthält $\langle |\dots|^2 \rangle$. Dann läßt sich a) für den Fall einer isotropen Winkelverteilung und b) für den Fall einer isotropen Richtungsverteilung um eine senkrecht zur Streuebene stehende Oberflächennormale eine wesentliche Vereinfachung von IV.(34) erreichen durch Beachtung der Relationen:

$$\begin{aligned} \text{a.) } \langle |\vec{Q} \cdot \vec{y}|^2 \rangle &= \frac{1}{3} Q^2 y^2 \\ \text{b.) } \langle |\vec{Q} \cdot \vec{y}|^2 \rangle &= \frac{1}{2} (Q_x^2 + Q_y^2)(y_x^2 + y_y^2) \end{aligned} \quad (\text{A5.1})$$

Da S_{inc}^A strukturell nahe mit einer Zustandsdichte verwandt ist, muß man zur Berechnung von IV.(34) entsprechende Verfahren zur Behandlung derartig hochsingulärer Integrationsprobleme heranziehen /96/. Hierzu wurde die Funktion $B(\omega)$ berechnet:

$$B_i^A(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}, \epsilon}^{OBS} \frac{1}{\omega(q, \epsilon)} \left| \left(\frac{\vec{u}(\vec{q}, \epsilon)}{\sqrt{H}} + \vec{S}'(\vec{q}, \epsilon) \times \vec{x}_i \right) \cdot \vec{e}_m \right|^2 \delta(\omega + \omega(q, \epsilon)) \quad (\text{A5.2})$$

$\vec{e}_m$ bezeichnet dabei einen Vektor, der entweder die Richtung von Q angibt (für explizite Winkelmittelungen) oder die Mittelungen (A5.1) durch $\vec{e}_m = \{1, 1, 1\}/\sqrt{3}$ oder $\vec{e}_m = \{1, 1, 0\}/\sqrt{2}$ impliziert.

Damit kann IV.(34) allgemein geschrieben werden als:

$$S_{inc}^A(\vec{Q}, \omega) = \frac{k' T}{k L} \sum_{i=1}^{N_m} \alpha_i^{inc} Q^2 \sum_m g_m e^{-2W_i} \{ B_i^A(\omega) \mu(1\omega, T) + B_i^A(-\omega) (\mu(1\omega, T) + 1) \} \quad (\text{A5.3})$$

wobei $\sum_m g_m$ ggf. eine approximative explizite Winkelmittelung andeutet.

Da in der hier vorliegenden Struktur alle Protonen dynamisch äquivalent sind und die C-Atome nicht inkohärent streuen, genügt es nur ein B_i für irgendein Proton auszurechnen.

Um B zu berechnen wurde die dynamische Matrix IV.(34) an (in der Regel) 820 Punkten innerhalb des Abschnitts $\Gamma AA'$ der OBZ diagonalisiert, an jedem dieser Punkte wurden die Frequenzzweige extrapoliert, um unter der Annahme konstanter Polarisationsvektoren innerhalb der Umgebung der jeweiligen Punkte weitere Abtastpunkte (≈ 50) für eine bessere Auflösung im Energieraster zu erhalten. Die 5 anderen Keile der OBZ wurden durch Transformation der Polarisationsvektoren mit entsprechenden Drehmatrizen berücksichtigt. B wurde dann durch Sortieren der (A5.2) gewichteten Punkte in 500 Energiekanäle (0...20 meV) berechnet. Gleichzeitig wurde durch Weglassen der Gewichtungsfaktoren $\frac{1}{\omega} | \dots |^2$ die Zustandsdichte bestimmt.

A6: Zur Bewegungsgleichung für ein starres Molekül

Die allgemein wie auch in dieser Arbeit benutzten bzw. zugrundeliegenden Bewegungsgleichungen für ein starres Molekül sind unvollständig. Um dies einzusehen, genügt es nur die Drehfreiheitsgrade eines freien Moleküls zu betrachten, dann gilt für die kinetische Energie T:

$$T = \frac{1}{2} \dot{\mathcal{Q}} \tilde{I} \dot{\mathcal{Q}} \quad (\text{A6.1})$$

wobei der Trägheitstensor $\tilde{I}$ in der Regel von der Lage des Moleküls abhängt, also

$$\tilde{I} = \tilde{I}(\mathcal{Q}) \quad (\text{A6.2})$$

Damit erhält man die Bewegungsgleichungen aus dem Lagrange-formalismus:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{\mathcal{Q}}_i} T + \frac{\partial}{\partial \mathcal{Q}_i} T = 0 \quad (\text{A6.3})$$

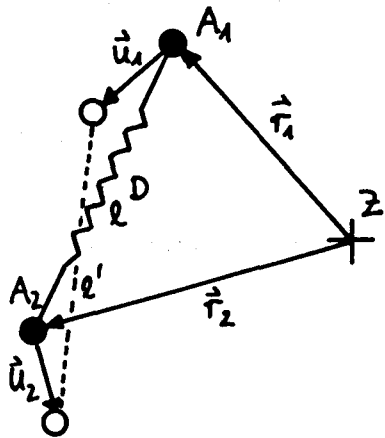
Der zweite Term $\frac{\partial}{\partial \mathcal{Q}_i} T$ liefert nun die gemeinhin vernachlässigten Terme:

$$\dot{\mathcal{Q}} \frac{\partial \tilde{I}}{\partial \mathcal{Q}_i} \dot{\mathcal{Q}} \quad (\text{A6.4})$$

Diese beschreiben die geschwindigkeitsabhängigen Zwangskräfte, die durch das Zwingen der Massenpunkte auf gekrümmte Bahnen auftreten. A priori kann man auch bei kleinen Auslenkungen ($\mathcal{Q} \approx 0$) nicht annehmen, daß diese Kräfte klein sind. Da sie geschwindigkeitsabhängig sind, sind sie eher für kleine Frequenzen und kleine Besetzungszahlen klein. In der Gitterdynamik geben diese Terme Anlaß zu quasi-anharmonischen Beiträgen (Besetzungszahlabhängigkeit!) und sind entsprechend unangenehm zu behandeln.

Im Folgenden zeigen wir, daß das Weglassen von (A6.4) in den Bewegungsgleichungen konsistent mit der Beschreibung des

Moleküls mit all seinen Freiheitsgraden in der harmonischen Näherung ist. Dies sieht man wie folgt ein: A_1 und A_2 sind durch eine Feder D verbundene Atome eines Moleküls, das eine Drehung um Z vollführt:



$$\left. \begin{aligned} \vec{r}_1' &= \vec{r}_1 + \vec{\Omega} \times \vec{r}_1 \\ \vec{r}_2' &= \vec{r}_2 + \vec{\Omega} \times \vec{r}_2 \end{aligned} \right\} \text{linearisiert!}$$

$$l = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \quad ; \quad l' = |(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) + \vec{\Omega} \times (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)|$$

und da $\vec{\Omega} \times (\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \perp (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ ist die Federdehnung $\delta l \sim |\delta \vec{l}|^2$ bzw. der entsprechende Potentialbetrag $V \sim D |\delta \vec{l}|^4$, d.h. in harmonischer Näherung wird diese Feder und damit die von ihr aufgenommenen Zwangskräfte völlig ignoriert, dies gilt auch für $\lim_{D \rightarrow \infty}$ (Erzeugung eines starren Moleküls). Das ist natürlich unrealistisch, falls D beliebig groß wird, muß man die harmonische Theorie verlassen, da dann $V \sim D \Omega^4$ auch bei kleinen Auslenkungen große Beiträge liefert.

Aber die tatsächlich untersuchten Moleküle sind nicht beliebig starr (d.h. $D = D_0 \neq \infty$), so daß für kleine Winkelauslenkungen nur beliebig kleine Zwangskräfte wirken (d.h. die Atome machen tatsächlich geradlinige Bewegungen), und ein Weglassen von (4) gerechtfertigt ist.

Sobald jedoch feststeht, daß ein Molekül Bewegungen ausführt, bei denen die Atome effektiv auf Kreisbahnen geführt werden, muß mit dem Einfluß von (A6.4) gerechnet werden.

VII. Literaturverzeichnis

- /1/ G. Wedler, "Adsorption", Verlag Chemie, Weinheim, 1970
- /2/ W.A. Steele, "The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics", Topic 14, Vol. 3, "The Interaction of Gases with Solid Surfaces", Pergamon Press, Oxford (1974)
- /3/ S. Ross und J.P. Olivier, "On Physical Adsorption", Wiley, New York (1964)
- /4/ N.N. Avgul und A.V. Kiselev in "Chemistry and Physics of Carbon 6", Ed. P.L. Walker, Maral Dekker, Inc., New York (1970)
- /5/ H. Ibach (Ed.), "Electron Spectroscopy for Surface Analysis", Springer, Heidelberg (1977)
- /6/ A. Benninghoven, Surf. Sci. 35, 427 (1973)
- /7/ G. Pirug, G. Brodén und H.P. Bonzel, Surf. Sci. 94, 323 (1980)
- /8/ D.L. Jeanmaire und R.P. Van Duyne, J. Electroanal. Chem. 84, 1 (1977)
- /9/ W. Krasser, H. Ervens, A. Fadini und A.J. Renouprez, J. Raman Spectr. 9, 80 (1980)
- /10/ G. Derry, D. Wesner, W. Carlos und D.R. Frankl, Surf. Sci. 87, 629 (1979)
- /11/ G. Boato, P. Cantini und L. Mattera, Surf. Sci. 55, 141 (1976)
- /12/ J.W. White in "Dynamics of Solids and Liquids by Neutron Scattering", Topics in Current Physics, Ed. S.W. Lovesey, T. Springer, Springer-Verlag, Heidelberg (1977)
- /13/ J.G. Dash, "Films on Solid Surfaces", Academic Press, New York (1975)
- /14/ W. Thomlinson, J.A. Tarvin und L. Passell, Phys. Rev. Lett. 44, 266 (1980)

- /15/ H.J. Lauter, B. Croset, C. Marti und P. Thorel in
Proceeding of "Conf. on Ordering in Two Dimension"
1980, in Druck
- /16/ K. Carneiro, W.D. Elleson, L. Passell, J.P. McTague
und H. Taub, Phys. Rev. Lett. 37, 1695 (1976)
- /17/ H. Taub, K. Carneiro, J.K. Kjems, L. Passell und
J.P. McTague, Phys. Rev. B 16, 4551 (1976)
- /18/ C.G. Shaw, S.C. Fain, Jr. und M.D. Chim, Phys. Rev.
Lett. 41, 955 (1978)
- /19/ P. M. Horn, R.J. Birgenau, P. Heiney und E.M. Hammonds
Phys. Rev. Lett. 41, 961 (1978)
- /20/ P.W. Stephens, P. Heiney, R.J. Birgenau und P.M. Horn,
Phys. Rev. Lett. 43, 47 (1979)
- /21/ R.J. Birgenau, E.M. Hammonds, P. Heiney, P.M. Horn
und P.W. Stephens in Proceeding of "Conf. on Ordering
in Two Dimensions" (1980), in Druck
- /22/ R. Stockmeyer, H. Stortnik und R. Wagner,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 1314 (1978)
- /23/ M. Nielsen, W.D. Ellenson und J.P. McTague,
IAEA-SM-53, Wien (1977)
- /24/ J.K. Kjems, L. Passell, H. Taub, J.G. Dash und A.D.
Novaco, Phys. Rev. B 13, 1446 (1976)
- /25/ J. Eckert, W.D. Ellenson, J.B. Hastings und L. Passell,
Phys. Rev. Lett. 43, 1329 (1979)
- /26/ J. Suzanne, J.P. Coulomb, M. Bienfait, M. Mateki,
A. Thomy, B. Croset und C. Marti,
Phys. Rev. Lett. 41, 760 (1978)
- /27/ M. Nielsen und J.P. McTague, Phys. Rev. B 19, 3096 (1979)
- /28/ I. Marlow, R.K. Thomas, T.D. Trewern und J. White,
Journ. de Physique Colloque C4, Supplément au no 10,
Tome 38, C4-19 (1977)
- /29/ P. Vora, S.K. Sinha und R.K. Crawford,
Phys. Rev. Lett. 43, (704) (1977)

- /30/ J.P. Coulomb, M. Bienfait und P. Thorel,
Phys. Rev. Lett. 42, 733 (1979)
- /31/ M.W. Newberry, T. Rayment, M.V. Smalley, R.K. Thomas
und J.W. White, Chem. Phys. Lett. 59, 461 (1978)
- /32/ M.V. Smalley, Thesis, Merton College, Oxford, 1978
- /33/ H. Taub, H.R. Danner, Y.P. Sharma, H.L. McMurry
und R.M. Brugger, Phys. Rev. Lett. 39, 215 (1977)
- /34/ J.P. Coulomb, J.P. Biberian, J. Suzanne, A. Thomy,
G.J. Trott, H. Taub, H.R. Danner und F.Y. Hansen,
Phys. Rev. Lett. 43, 1878 (1979)
- /35/ F.Y. Hansen und H. Taub, Phys. Rev. B 19, 6542 (1979)
- /36/ P.R. Kubik und W.N. Hardy, Phys. Rev. Lett 41, 257 (1978)
- /37/ B. Boddenberg und J.A. Moreno, Jour. de Physique,
Colloque C4, Supplement au no 10, Tome 38, C4-52 (1977)
- /38/ E. Lerner und F. Hanomo, Journ. Low Temp. 35, 363 (1979)
- /39/ T.T. Chung, Surf. Sci. 87, 348 (1979)
- /40/ J. Regner, A.Thomy und X. Duval,
J. Coll. and Int. Sci. 70, 105 (1978)
- /41/ D.M. Butler, J.A. Litzinger, G.A. Stewart und
R.B. Griffiths, Phys. Rev. Lett. 42, 1289 (1979)
- /42/ D.M. Butler, J.A. Litzinger und G.A. Stewart,
Phys. Rev. Lett. 44, 466 (1980)
- /43/ T.T. Chung und J.G. Dash,
Surf. Sci. 66, 559 (1977)
- /44/ R. Marx und R. Braun, Solid State Comm. 33, 229 (1980)
- /45/ F. Millot, Jour. de Physique Lett. 40, L-9 (1979)
- /46/ A. Thomy und X. Duval,
J. Chim. Phys. 66, 1966 (1969)
- /47/ A. Thomy und X. Duval,
J. Chim. Phys. 67, 286 (1970)
- /48/ M. Matecki, A. Thomy und X. Duval,
J. Chim. Phys. 71, 1484 (1974)

- /49/ C. Bockel, A. Thomy und X. Duval
Surf. Sci. 90, 109 (1979)
- /50/ B.I. Halperin und D.R. Nelson,
Phys. Rev. Lett. 41, 121 (1978)
- /51/ A.N. Berker und S. Ostlund, J. Phys. C 12, 4961 (1979)
- /52/ A.N. Berker, S. Ostlund und F.A. Putnam,
Phys. Rev. B 17, 3650 (1978)
- /53/ S. Ostlund und A.N. Berker, Phys. Rev. Lett. 42, 843 (1979)
- /54/ M. Bertz, Phys. Rev. Lett. 38, 501 (1977)
- /55/ N.G. Parsonage und D. Nicholson in "CRC Critical Reviews
in Solid State and Material Sciences 175" (1979)
- /56/ L. Battezzati, C. Pisani und F. Ricca,
J. Chem. Soc. Faraday Trans II 71, 1629 (1975)
- /57/ Grafoil ist ein Produkt der Firma Union Carbide,
N.Y., USA
- /58/ H. Taub, L. Passell, J.K. Kjems, K. Carneiro,
J.P. McTague und J.G. Dash,
Phys. Rev. Lett. 34, 654 (1975)
- /59/ Carbopack ist ein Produkt der Firma Supelco, Inc.,
Bellefonte, PA, USA, Siehe auch: Supelco Bulletin 738B
- /60/ Landolt-Börnstein, Gruppe II, Band 6
Die in Abb. 5 angegebenen Werte sind Mittelwerte über
die aus verschiedenen Quellen stammenden Werte in LB.
Für Toluol wurden zum Teil Standardwerte für C-C,
C-H Bindungen angenommen.
- /61/ CRC Handbook of Chemistry and Physics 57th Ed.,
CRC Press, Inc. Cleveland (1977-76)
- /62/ Springer Tracts in Modern Physics 80, "Neutron Physics",
Ed. G. Hölder, Springer, Heidelberg (1977)
- /63/ R. Stockmeyer, Jül-1162 (1975)
- /64/ R. Stortnik, Jül-Spez-31 (1979)
- /65/ D. Glasenapp, H.J. Stortnik und R. Wagner,
Jül-Spez-68 (1980)

- /66/ W. Ludwig, Festkörperphysik, Akad. Verlagsges., Wiesbaden (1978)
- /67/ W.G. Hoover, W.T. Ashurst und R.J. Olness, J. Chem. Phys. 60, 4043 (1974)
- /68/ B.E. Warren, Phys. Rev. 59, 693 (1941)
- /69/ J.P. McTague, M. Nielsen, L. Passell, Surf. Sci., Recent Progress and Perspectives, ISISS (1977)
- /70/ F.C. Frank und J.H. van der Merwe, Proc. Roy. Soc. 198, 205 (1949)
- /71/ S.C. Ying, Phys. Rev. B 3, 4160 (1971)
- /72/ V.L. Pokrovsky und G.V. Uimin, J. Phys. C 11, 3525 (1978)
- /73/ Hiroyuki Shiba, J. Phys. Soc. Japan 46, 1852 (1979)
- /74/ E. Fermi, Ricerca Scientifica 7, 13 (1936)
- /75/ W. Marshall, S.W. Lovesey, "Theory of Thermal Neutron Scattering", Claredon Press, Oxford (1971)
- /76/ G.L. Squires, "Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering", Cambrigde Univ. Press, Combrigde (1978)
- /77/ L. van Hove, Phys. REv. 95, 249 (1954)
- /78/ T. Springer, "Quasielastic Neutron Scattering for the Investigation of Diffusive Motions in Solids und Liquids", Springer Tracts in Modern Physics 64 (1972)
- /79/ R. Stockmeyer, Ber. Bunsenges. 80, 625 (1976)
- /80/ R. Stockmeyer und H.J. Stortnik, Surf. Sci. 81, L315 (1979)
- /81/ M. Nelkin und A. Ghatak, Phys. Rev. 135, A4 (1964)
- /82/ Y. Lefevre, S.H. Chen und S. Yip, IAES-SM-155/D-7, p. 445 (1972)
- /83/ R.G. Sachs und E. Teller, Phys. Rev. 60, 18 (1941)

- /84/ S. Holmryd und G. Nelkin,
Neutron Inelastic Scattering, IAEA SM-104/38, V1,
475 (1968)
- /85/ R.E. Rathbun und A.L. Babb,
J. Phys. Chem. 65, 1072 (1961)
- /86/ C. Pisani, F. Ricca und R. Dovesi in Proceed.
2nd Int. Conf. on Solid Surfaces 1974, Japan,
J. Appl. Phys. Suppl. 2, 269 (1974)
- /87/ L. Battezzati, C. Pisani und R. Ricca,
J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 71, 1629 (1975)
- /88/ D.E. Williams, J. Chem. Phys. 45, 3770 (1966)
- /89/ D.E. Williams, J. Chem. Phys. 47, 4680 (1967)
- /90/ G. Taddei, H. Bonadeo, M.P. Mazocchi und S. Califano,
J. Chem. Phys. 58, 966 (1973)
- /91/ E.L. Bokhenkow, V.G. Fedotov, E.F. Sheka, I. Nakaniec,
M. Sudnik-Hryniewicz, S. Califano und R. Riglini,
Il Nuovo Cimento, 44B, N. 2, 324 (1978)
- /92/ B.M. Powell, G. Dolling und H. Bonadeo
J. Chem. Phys. 69 (6), 2428 (1978)
- /93/ C. Huiszoon und F. Mulder,
Mol. Phys. 38 (5), 1497 (1979)
- /94/ T.L. Starr und D.E. Williams, Acta Cryst. A33, 771 (1977)
- /95/ A.D. Crowell, J. Chem. Phys. 22 (8), 1397 (1954)
- /96/ G. Gilat in "Methods of Computational Physics",
15, Academic Press, New York-San Francisco-London (1976)
- /97/ R. Nicklow, N. Wakabayashi und H.G. Smith,
Phys. Rev. B5, 4951 (1972)
- /98/ F.J. Hansen und H. Taub, Phys. rev. B19, 6542 (1979)
- /99/ E.N. Economou,
"Green's Functions in Quantum Physics", Springer Series
in Solid-State-Sciences 7, Springer, Berlin-Heidelberg-
New York (1979)

/100/ J.A. Reissland, "The Physics of Phonons",
Wiley, London (1973)

/101/ A.G. Naunmovets und A.G. Fedorus,
Sov. Phys. JEPT 46 (3), 575 (1978)

/102/ G.A. Mackenzie, G.S. Pawley und O.W. Dietrich
J. phys. C, 10, 3723 (1977)

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Stiller für die Förderung und das Interesse an dieser Arbeit. Ebenso bin ich Herrn Dr. R. Stockmeyer für seine intensive Betreuung und insbesondere für die Vermittlung von Kenntnissen über die praktische Durchführung der Flugzeitexperimente an Adsorbaten am SV5c zu großem Dank verpflichtet.

Weiterhin danke ich den Herren R. Wagner, R. Jöris und K. Wambach für ihre technische Unterstützung bei den Experimenten und dem Personal der IFF Werkstatt für das fachkundige Anfertigen der Probengefäße und anderer mechanischer Teile.

Schließlich bedanke ich mich bei Frau U. Wyrwich für die gewissenhafte Bearbeitung des Manuskripts, bei Herrn K. Stange für die Anfertigung eines großen Teils der Abbildungen und bei allen anderen Mitarbeitern, die auf irgendeine Art zur Durchführung dieser Arbeit beigetragen haben.