



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG
Institut für Festkörperforschung

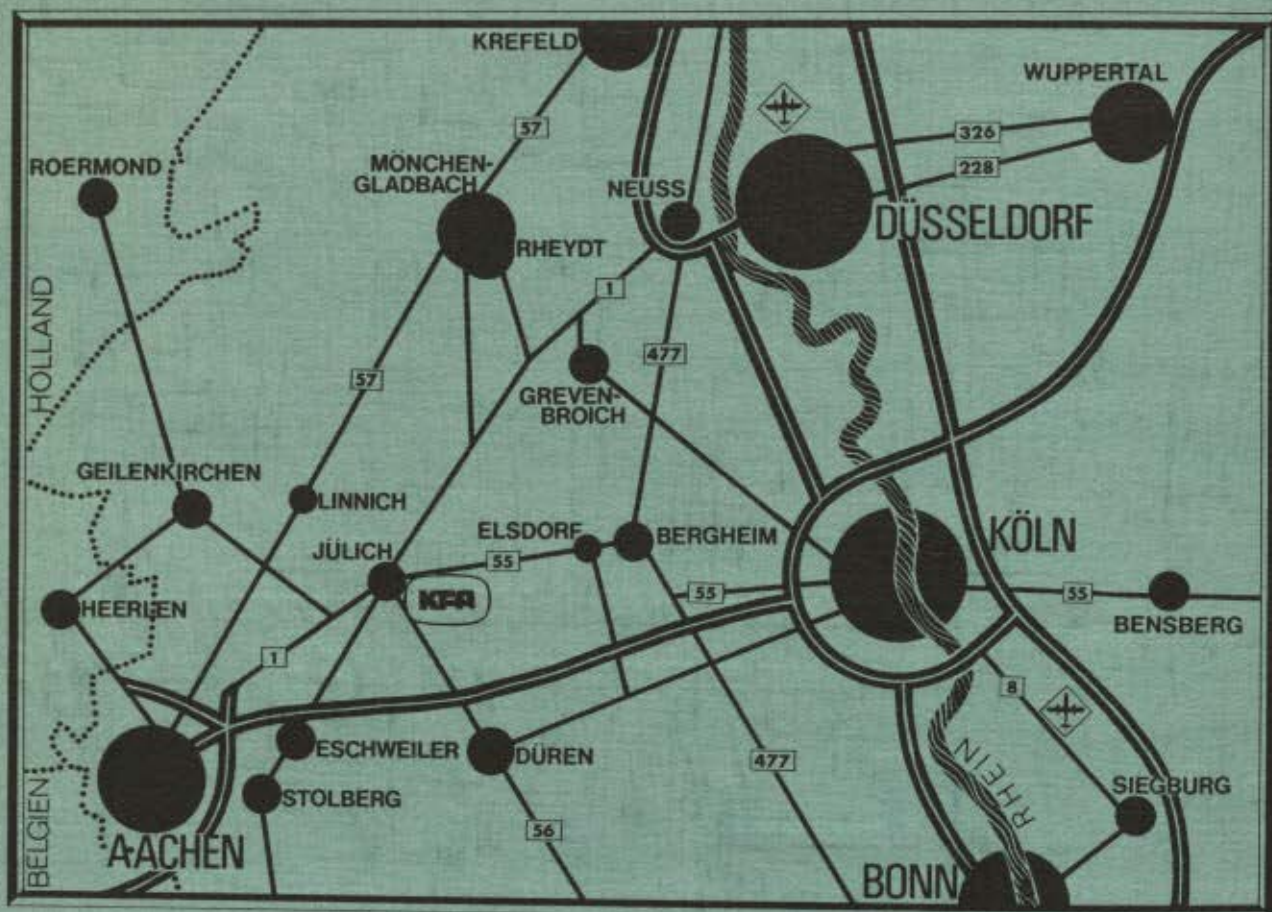
**Analyse von Molekülbewegungen mit dem
Neutronenspektrometer SV 5 - C am FRJ - 2**

von

R. Stockmeyer

Jül - 1162
Februar 1975

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1162

Institut für Festkörperforschung Jül - 1162

Dok.: Neutron Spectroscopy - Experimental
 Neutron Spectrometer - Experimental Design
 Plastic Crystal - Molecular Motion
 Adamantane - Rotational Diffusion, Phase Transition
 Nickel Catalyst - Hydrogen Diffusion
 Raney Nickel - Neutron Scattering
 Chemisorption
 Hydrogen Adsorption
 Surface Diffusion - Neutron Scattering

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
 Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Analyse von Molekülbewegungen mit dem Neutronenspektrometer SV 5 - C am FRJ - 2

von

R. Stockmeyer

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	7
2.	Beschreibung des Spektrometers	9
2.1	Konzeption des Spektrometers	9
2.2	Mechanische Baugruppen	9
2.3	Elektronik	11
2.4	Anpassungsmöglichkeiten des Spektrometers an verschiedene Aufgabenstellungen	11
3.	Auswertung von Meßdaten	13
3.1	Datenverarbeitung von Messungen mit dem Vielkristall-Analysator	13
3.2	Datenverarbeitung von Flugzeitmessungen	14
3.3	Bestimmung von Linienbreiten	15
4.	Charakteristische Daten des Spektrometers	17
4.1	Neutronenfluß	17
4.2	Untergrund	17
4.3	Energieauflösung bei Flugzeitmessungen	17
5.	Beispiel für eine Messung mit dem Vielkristall-Analysator: Die Temperaturabhängigkeit der Reorientierungsbewegung von Adamantan Molekülen	19
5.1	Einführung in die Problemstellung	19
5.2	Temperaturabhängigkeit der quasielastischen Streuintensität	19
5.3	Diskussion der Meßdaten	20
6.	Beispiel für eine Anwendung der Flugzeitmethode: Die Bewegung von Wasserstoff auf einem Nickel Katalysator	23
6.1.1	Einführung in die Problemstellung	23
6.1.2	Informationen aus spektroskopischen Messungen (NMR, EPR, Infrarot, Raman)	23
6.1.3	Informationen aus Elektronenstreuung, Austrittsarbeits-, Desorptions- und Adsorptionsmessungen	23
6.1.4	Beobachtung der Wasserstoffdiffusion	23
6.1.5	Elektronentheorie der Chemisorption	24
6.2	Gitterdynamik von Nickel	24
6.3	Frequenzspektrum von mikrokristallinem Nickel (entgastes Raney-Nickel)	25
6.4	Frequenzspektrum der Bewegung von Wasserstoff (Deuterium) auf Raney-Nickel	25
6.5	Auswertung der elastischen Linien von adsorbiertem Wasserstoff	28
7.	Ausblick	31
	Literaturverzeichnis	35
	Figuren	37
	Anhang	53

ABSTRACT

A neutron spectrometer has been developed having a multi-crystal monochromator and a multi-crystal analyser. The energy of scattered neutrons can also be analysed by the time-of-flight method. Examples are given for two of the various operation modes of this spectrometer, which demonstrate the good intensity to resolution ratio. The first is a measurement of the temperature dependence of the molecular reorientation rate in a plastic crystal, adamantane. The second is a study of the motion of hydrogen which is chemisorbed on a nickel catalyst.

1. EINLEITUNG

Die Jülicher Forschungsreaktoren sind lange Zeit hauptsächlich für Bestrahlungsexperimente im Reaktorkern verwendet worden. Seit einigen Jahren gewinnt die Nutzung der an den Strahlrohren zur Verfügung stehenden Neutronen an Bedeutung. Ein Anwendungsbereich der Neutronen liegt darin, daß sie eine mathematisch-physikalische Abbildung der Struktur von Festkörpern und Flüssigkeiten und der Translations- und Rotationsbewegungen von Molekülen ermöglichen. Die meisten Physiker interessiert in erster Linie die kohärente Streuung der Neutronen, mit der Gitterstrukturen, magnetische Strukturen und kollektive Anregungen untersucht werden. Dabei werden die Anforderungen an die Energie- und Impulsauflösung der Spektrometer immer höher, so daß man den Bau von Hochflußreaktoren fordern mußte. Man braucht weniger intensive Neutronenquellen, wenn man die Einzelbewegungen von Molekülen mit Hilfe der inkohärenten Neutronenstreuung untersuchen will, weil die entsprechenden Streugesetze keine scharfen Peaks als Funktion des Impulsübertrags aufweisen und man deshalb nur eine gute Auflösung hinsichtlich des Energieübertrags erzielen muß. Allerdings muß man mit dem Spektrometer die Reaktorneutronen in einem großen Raumwinkelbereich erfassen können, und auch von den an der Probe gestreuten Neutronen sollte ein großer Anteil dadurch genutzt werden, daß die Detektorbänke einen großen Raumwinkel überdecken.

Beim Bau des Neutronenspektrometers SV5-C konnte der Forderung nach großer Raumwinkel-erfassung bei guter Energieauflösung nur beim Analysatorsystem entsprochen werden. Wegen der gemeinsamen Nutzung des Neutronenstrahles vom 10 H-Kanal durch fünf Neutronenspektrometer kam zur Monochromatisierung nur die Bragg-Reflexion an Einkristallen in Frage, bei der Raumwinkel- und Energieauflösung miteinander verknüpft sind, und die Monochromatorkristalle mußten in großer Entfernung vom Reaktorkern aufgestellt werden. Die Auflösung des Monochromators ist beschränkt durch den realisierbaren Streuwinkel an den Monochromatorkristallen. In der folgenden Beschreibung des Spektrometers werden nicht die technischen Probleme dargestellt, sondern die verschiedenen Betriebsweisen und die Auswertung der Meßdaten erläutert.

Das Spektrometer kann zur Untersuchung sehr verschiedenartiger Probleme eingesetzt werden. Zwei Beispiele werden näher ausgeführt. Das erste ist eine Messung an Adamantan, einem plastischen Molekülkristall, der vielfach untersucht worden ist. Hier werden keine wesentlichen neuen Erkenntnisse gewonnen, aber man sieht, daß mit der hier angewendeten Meßmethode Informationen über die Temperaturabhängigkeit der Reorientierungssprünge der Moleküle gewonnen werden, für deren Genauigkeit die zur Verfügung stehende Neutronenintensität praktisch keine Begrenzung darstellt. Das zweite Beispiel betrifft die Bewegung von Wasserstoff auf einem Nickel-Katalysator. Es soll zeigen, daß die geringe Streuintensität von adsorbierten Molekülen trotz der starken Neutronenstreuung am Adsorbens meßbar ist. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, im Zusammenhang mit Fragen von praktischer Bedeutung das Neutronenspektrometer als ein Mikroskop einzusetzen, das Informationen liefert, die mit anderen Spektrometern (NME, Infrarot, Elektronenverlust) nicht gewonnen werden können.

2. BESCHREIBUNG DES NEUTRONENSPEKTROMETERS SV5-C

2.1 Konzeption des Spektrometers

Vor der Darstellung der wesentlichen Baugruppen des Spektrometers mögen einige grundsätzliche Überlegungen in die Problematik einführen. Die zweckmäßigste Bauweise eines Monochromators wäre der Einbau von vielen Kristallen mit Justierantrieben in ein Strahlrohr, derart, daß der Neutronenstrahl in einem großen Raumwinkel erfaßt wird, aber die Auflösung $\Delta\lambda/\lambda = \cotg \theta_M \Delta\theta_M$ gut ist, weil ein großer Streuwinkel am Monochromator θ_M eingestellt wird. Das erfordert ein Doppelmonochromator-System, welches zugleich den Vorteil hat, daß der Probenort bei einer Änderung der Einfallsenergie fest bleibt.

Für das Neutronenspektrometer SV5-C konnte nur ein Monochromator unter der Abschirmung des Neutronenleiters eingebaut werden /1/. Die Variationsmöglichkeit des Monochromatorwinkels ist dadurch eingeschränkt, die Kristalle stehen etwa 10 m vom Reaktorkern entfernt und die zweite Hälfte eines beweglichen Doppelmonochromators kann nur außerhalb der Abschirmung in dem beweglichen Proben- und Analysatorteil des Spektrometers untergebracht werden. Im folgenden wird der Einsatz des Spektrometers bei vorgegebener Monochromatoranordnung beschrieben.

Eine grundsätzliche Überlegung zur Auslegung des Probenteiles ist die, daß der monochromatische Strahl nicht auf Luft und nur in genügender Entfernung von der Probe auf Aluminiumfenster treffen darf. Der Strahlengang und die Probe müssen gut abgeschirmt sein, aber das ganze System soll noch vielseitig genug sein, um verschiedene Meßmethoden ohne Umbauten zu ermöglichen. Daraus resultiert z.B. die Forderung nach Integration des Probenkryostaten in das Spektrometer.

Für die Energieanalyse der Streustrahlung gibt es zwei Methoden. Für die Untersuchung einer scharfen Linie verwendet man zweckmäßigerweise einen Kristallanalysator. Normalerweise verwendet man dazu einen Kristall. Hier, wie am Monochromator, erreichen wir eine Vielfachung der Neutronennutzung durch Verwendung vieler Kristalle. Für das Ausmessen eines Streugesetzes $S(Q, \omega)$ über große Intervalle in den Variablen $\hbar\omega$ = Energieübertrag und $\hbar Q$ = Impulsübertrag ist die Flugzeitmethode mit vielen Detektorbänken zweckmäßiger. Das Neutronenspektrometer SV5-C enthält beide Konzepte im Analysatorteil (Fig. 1).

2.2 Mechanische Baugruppen

Eine Fotografie des Neutronenspektrometers SV5-C vermittelt eine Übersicht über die Baugruppen (Fig. 3). Auf dem Deckblatt (Fig. 2) sind die Baugruppen gekennzeichnet, die hier besprochen werden. Die technischen Zeichnungen werden nicht wiedergegeben, weil sie sehr umfangreich und nicht von allgemeinerem Interesse sind.

Die **Betonabschirmung** und die darunter liegende Bleiabschirmung umgeben den Neutronenleiter, der den Primärstrahl von der kalten Quelle im 10 H-Kanal des FRJ-2 zum 'Externen Laboratorium' führt /1/. Der **Monochromator** ist in den Neutronenleiter von oben eingesetzt. Zehn Monochromatorkristalle von 30 mm Durchmesser und 100 mm Länge können mittels Justierantrieben so einjustiert werden, daß am Probenort maximaler Neutronenfluß erreicht wird. Als Untersetzungsgetriebe (1:100) werden Kugelumlauftriebwerke benutzt, die bei Elektronikgeräten zur Feineinstellung von Drehkondensatoren und Potentiometern verwendet werden. Der Antrieb erfolgt mittels langer Rohre durch die obere Abschirmung hindurch. Der monochromatische Strahl läuft durch einen abgeschirmten, evakuierten Kanal zum beweglichen, kompakten Proben- und Analysatorteil. Am Ende dieses Kanals ist ein Strahlverschluß angebracht und eine Vorrichtung für den Einbau eines Graphit-(200) Filterkristalls zur Unterdrückung der Intensität höherer Ordnung vom Monochromator. Die **Probenabschirmung** des Spektrometers ist ein mit Polyäthylengranulat und Borsäure gefüllter Stahlbehälter, der evakuierbare Strahlkanäle und Ausnehmungen für den Chopper bzw.

Kollimator, die Monitor-Spaltkammern und den Pilot-Kristall enthält. Die Strahlikanäle und der Kryostatenraum sind so mit Cadmium ausgekleidet, daß der monochromatische Strahl nur durch Streuung am Probengefäß und dessen Kühlschirm einen Strahluntergrund auf den Detektorbänken bewirkt.

Der **Vielkristall-Analysator** ist im Kryostatenraum untergebracht. 32 Kristalle von 30 mm Durchmesser und 120 mm Höhe können im Abstand von 360 mm von der Probe halbkreisförmig angeordnet und mit Kugelumlauffeintrieben justiert werden. Ein rechenmaschinengesteuerter Antrieb der Kristalle ist vorgesehen. Bei einer Messung mit dem Vielkristall-Analysator wird die direkte Streuung der Neutronen von der Probe zu den Detektorbänken durch Anbringen eines Cadmiumbleches verhindert. Es ist auch ein teilweise mit Cadmiumblech ausgekleidetes Aluminiumrohr vorhanden, das von einer Handbohrmaschine angetrieben als Chopper eingesetzt werden kann. Dann wird der monochromatische Strahl während 1/3 der Umdrehungszeit freigegeben und bei jeder Freigabe ein elektronisches Signal an den Flugzeitanalysator gegeben, der die Detektorsignale speichert. Die elastisch gestreuten Neutronen, welche von der Probe direkt und solche, die über die Rückstreuung an den Analysatorkristallen zu den Detektorbänken fliegen, werden in verschiedenen Bereichen des Flugzeitanalysators registriert. Bei dieser Betriebsweise kann also auf den Einbau des Cadmiumbleches im Kryostaten verzichtet werden.

Der **Probenkryostat** enthält unterhalb der Strahlebene einen 60 Liter Stickstoffbehälter. Über Kupferstangen werden ein Aluminiumrohr als Kühlschirm für die Probe und ein Kupferdeckel oberhalb der Strahlebene gekühlt. Die Vielkristallhalterung ist an VA-Stahlröhren aufgehängt und kann über ein Kupferband mitgeköhlt werden. Die oberhalb des Stickstofftanks liegenden Teile können demontiert werden, um für besondere Einbauten (z.B. einen Magneten) Platz zu schaffen. Um bis zu einer Temperatur von 3° K messen zu können, wird ein Deckel aufgesetzt, der ein He-Kühlsystem enthält. Es wird nach dem Verdampferprinzip betrieben. Der Heber bleibt dabei am Vorratsbehälter angeschlossen und die Temperatur sowie der Temperaturgradient über die Probenhöhe werden mit Temperaturfühlern und einem eingebauten Dampfdruckthermometer gemessen. Die Regelung erfolgt durch Einstellung von Ventilen in den Zuführungsleitungen zu dem oberen Wärmetauscher und dem unter der Probe liegenden Sinterkörper-Verdampfer. Die gesamte Kühlleistung wird über ein Regelventil in der He-Rückleitung vor der He-Pumpe durch ein Temperaturregelgerät geregelt, das an den Rechner angeschlossen werden kann, der in Zukunft das ganze Experiment steuern wird. Die Probengefäße haben normalerweise einen Durchmesser von 30 mm und sind 150 mm hoch. Sie werden an ein Probenhalterrohr angeschraubt, das ein zweites Temperaturmeß- und -regelsystem enthält. Für das Einfüllen von zu untersuchenden Probengasen wird in dem Probenhalterrohr ein dünnes Verbindungsrohr angebracht. Das Probenhalterrohr kann durch eine Schleuse in den Kryostaten geschleust werden. Die Umgebung der Probe liegt dann auf einer Temperatur, die durch das am Kryostatendeckel montierte Kühlsystem eingestellt wird. Mit einem leeren Probengefäß als Dampfdruckthermometer kann die Eichung der Temperaturfühler des Probenhalterrohres durchgeführt werden.

Bei Flugzeitmessungen wird der monochromatische Strahl vor der Probe durch einen **Chopper** unterbrochen, der den Strahl periodisch für kurze Zeit freigibt. Das beste Verhältnis von Intensität zu Auflösung wird bisher mit einem Rotor erreicht, der einen Miniaturkollimator enthält und direkt auf die Achse eines Reluktanz-Motors (Perske DVUR 905) gesetzt ist. Der Miniaturkollimator ist aus Aluminium-Streifen (0.1 x 10 x 140 mm) und Cadmium-Streifen (0.02 x 10 x 140 mm) zusammengeschichtet. An dem zweiten Wellenende des Motors sind magnetisierte Nähnadeln angebracht, die beim Vorbeistreichen an einer Spule (Tonkopf) die Pick-up Signale für den Start des Speicherzyklusses im Flugzeitanalysator erzeugen.

Die Probenabschirmung ist vakuumdicht an die **Zählrohrabschirmung** angeschraubt, die den evakuierbaren Flugraum für die gestreuten Neutronen enthält. Die Entfernung von der Probe zu den Detektorbänken beträgt 3 m. 64 Detektorbänke mit je 6 He³-Zählrohren von 1 cm Durchmesser erfassen einen Streuwinkelbereich von 140°. Bei der in Fig. 1 gezeigten Anordnung liegt der Streu-

winkel an der Probe im Intervall $20^\circ < \theta < 160^\circ$. Die empfindliche Länge der He^3 -Zählrohre beträgt bei einigen Bänken 30 cm (diese Zählrohre wurden von dem 1964 aufgebauten Flugzeitspektrometer SV5 übernommen), bei den übrigen 40 cm. Die Strahlbehälter der Zählrohrabschirmung sind mit einer Borax-Lösung gefüllt. Die Abschirmdicke beträgt vom Zählrohr aus gesehen in jeder Richtung mindestens 40 cm. Die Zählrohrabschirmung wiegt mit der angeflanschten Probenabschirmung und dem aufgesetzten Elektronikhaus ca. 33 t und kann auf drei Luftkissenfüßen von Hand verschoben und auf den monochromatischen Strahl einjustiert werden. Die Stahlbehälter des Spektrometers sind von der Firma Lamers, Jülich; die Luftkissenfüße, Chopper, Kristallhalterungen, Kryostatenteile und Probengefäße in der KFA gebaut worden.

2.3 Elektronik

Die Elektronik stellt den wesentlichsten Teil des Spektrometers dar. Beim Aufbau des Spektrometers mußte zurückgegriffen werden auf Geräte, die durch die Verschrottung verschiedener anderer Spektrometer verfügbar wurden. Dadurch wurde die Elektronik zu einem Komplex von vielen Einzelgeräten mit großer Fehleranfälligkeit. Dies sollte jedoch nur ein Übergangsstadium sein, weil der große Datenanfall ohnehin den Anschluß eines Prozeßrechners erfordert. Wenn Erfahrungen mit dem Prozeßrechnerbetrieb vorliegen, wird ein ausführlicher Bericht vorgelegt werden. Hier soll nur kurz der elektronische Teil des Meßvorganges erläutert werden, der auch mit der neuen Elektronik so wie in Fig. 4 skizziert abläuft.

Bei Flugzeitmessungen läuft zum Zeitpunkt der Öffnung des monochromatischen Strahles durch den Chopper ein Startsignal zu dem Codiereinschub des Flugzeitanalysators. Jedem von einer Detektorbank eintreffenden Signal wird eine Adresse zugeordnet, welche die Stellung der Detektorbank und die Flugzeit kennzeichnet. Zu der dieser Adresse entsprechenden Kernspeicherzelle des Flugzeitanalysators wird eine 1 addiert. Der Speicherzyklus wird etwa 400 mal pro Sekunde vom Chopper gestartet. Die Zugriffszeit zum Kernspeicher beim Abspeichern der Detektorsignale ist keine kritische Größe, weil der Chopper die mittlere Neutronenintensität am Ort der Probe stark herabsetzt. Die Probe hat normalerweise ein Streuvermögen von 10 % bei einer bestrahlten Fläche von 300 cm^2 . Eine Detektorbank erfaßt einen Raumwinkel von $2.6 \cdot 10^{-3}$ sterad. Bei einem mittleren Neutronenfluß von $2 \cdot 10^3 \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$ am Ort der Probe, erhält man etwa 3 (Neutronen) Impulse pro Minute von einer Detektorbank. Da die von früheren Experimenten zur Verfügung stehenden Flugzeitanalysatoren (BM24, SA44 Intertechnique) nicht genügend große Speicherkapazität haben, wurden in Summierverstärkern die Signale von mehreren Detektorbänken zusammengefaßt.

Eine wesentlich höhere Neutronenintensität ist zu verarbeiten, wenn die elastische Neutronenstreuung mit Hilfe der Analysatorkristalle untersucht wird. Da bisher die Einfallenergie nicht kontinuierlich geändert werden konnte, wurden die Analysatorkristalle nur benutzt, um die Temperaturabhängigkeit der elastischen Streuintensität zu messen. Dabei werden die Pulse von den Spaltkammern (vor dem Spektrometer, im Kanal vor der Probe, im reflektierten Strahl vom Pilot-Kristall und hinter dem Spektrometer) auf Zähler (Borer Typ 905) gegeben, um die Intensität des monochromatischen Strahles und die Transmission der Probe zu überwachen. Die von den Analysatorkristallen zu den Detektorbänken hin reflektierten Neutronen werden ebenfalls während eines vorgegebenen Zeitintervalles mit Borer-Zählern gezählt und die Zählerinhalte regelmäßig ausgedruckt. Die Temperatur der Probe wird während der Messung kontinuierlich langsam erhöht.

2.4 Anpassungsmöglichkeiten des Spektrometers an verschiedene Aufgabenstellungen

Bei der Auslegung des Neutronenspektrometers SV5-C ist in erster Linie die Messung der Bewegung adsorbierter Moleküle als Aufgabenstellung ins Auge gefaßt worden. Die daraus resultierenden

Forderungen konnten weitgehend realisiert werden. Andererseits ist aber auch eine große Variabilität des Spektrometers angestrebt worden, die verschiedene in Fig. 5 dargestellte Betriebsweisen zusätzlich zu den bisher erwähnten ermöglicht.

- a) Für eine kontinuierliche Änderung der Einfallsenergie zwecks Ausmessung einer elastischen oder unelastischen Linienform mit den Analysatorkristallen ist ein parallel zum Primärstrahl beweglicher Monochromatorkristall M vorgesehen. In Fig. 5a ist der Strahlengang für den Fall skizziert, daß das Spektrometer ähnlich wie in Fig. 3 gezeigt aufgestellt ist. Um das Energieintervall zu vergrößern, welches durch Verschieben des Monochromatorkristalls überstrichen wird, kann das Spektrometer in die Mittelposition gedreht werden, in der die Probe bis auf 2,50 m an den Monochromatorkristall herangeschoben werden kann.
- b) In der Mittelposition kann für große Streuwinkel der Vielkristallanalysator (Strahlengang RMPAD in Fig. 5b) benutzt werden und es können Flugzeitmessungen mit kleinen Streuwinkeln (RMPD') durchgeführt werden ($-70^\circ \leq \theta \leq +70^\circ$). Der Vielkristallanalysator kann auch für kleine Streuwinkel genutzt werden, wenn in der Mittelposition des Spektrometers der monochromatische Strahl über einen Umlenkkristall, der in einer Chopperposition (Fig. 1) montiert ist, auf die Probe gelenkt wird (RM'UPAD).
- c) Mit dem in der Neutronenleiterabschirmung eingebauten Monochromator kann man nicht eine extrem gute Auflösung durch Einstellung eines großen Streuwinkels verwirklichen. Mit dem Spektrometer in der Aufstellung entsprechend Fig. 3 kann man eine gute Auflösung durch Justierung von zwei Kristallen (M,M') in der Chopperposition (als Doppelmonochromator) erreichen, wobei im Primärstrahl ein Umlenkkristall (U) justiert ist (Fig. 5c).
- d) Bei der Untersuchung von Proben mit inneren Symmetrieachsen kommt es vor, daß man bei festem Streuwinkel an der Probe die Streuintensität in einem kleinen Energieübertragsintervall in Abhängigkeit von der Probenorientierung messen muß. Die Probe soll dann z.B. um eine horizontale Achse gedreht werden, um den Winkel zwischen dem bei der Neutronenstreuung übertragenen Impuls und der Symmetrieachse der Proben zu variieren. Für eine solche Messung kann man die Probe in der (evakuierten) Ausnehmung der Probenabschirmung anordnen, in der bei Flugzeitmessungen ein Chopper steht. Im Kryostaten können dann Analysatorkristalle hintereinanderstehend so justiert werden, daß sie von der Streustrahlung Neutronen der gewünschten Energie auf einige der Detektorbänke reflektieren (Fig. 5d). Bei dieser Anordnung kann die Energieeinstellung der Analysatorkristalle leicht in einem großen Bereich geändert werden.

3. AUSWERTUNG VON MESSDATEN

3.1 Vielkristall-Analysator

Bei der Diskussion der Anwendung des Vielkristall-Analysators sind weitere Fallunterscheidungen der Meßmethoden zu berücksichtigen:

- a) Der Energieübertrag wird mittels einer Bewegung des Monochromators oder des Analysators geändert.
- b) Der Energieübertrag wird festgehalten. Mittels Doppelmonochromator in der Chopperposition vor der Probe und großem Streuwinkel am Analysator wird ein sehr enges Energieintervall ausgeblendet und ein Parameter der Probe (Temperatur, Orientierung) wird geändert. (Messung der T, Q-Abhängigkeit des $\delta(\omega)$ Anteils im Streugesetz).
- c) Auf die Probe fällt der fokussierte Strahl vom Vielkristallmonochromator, die Analysatorkristalle sind mit großem Streuwinkel auf $h\omega = 0$ justiert, die Probertemperatur wird geändert.

Wir wollen hier nur auf den letzten Fall näher eingehen. Die bei solchen Messungen ausgegebenen Zählerinhalte seien mit $Z(I, J, K)$ bezeichnet, wobei mit $I = 1, 2, \dots, \text{NZAHL}$ die Zähler, mit $J = 1, \dots, \text{IBLOCK}$ die nacheinander ausgegebenen Datenzeilen und mit $K = 1, 2$ die auf einanderfolgenden Messungen mit/ohne Probensubstanz im Probengefäß durchnummeriert werden. Mit einem Datenverarbeitungsprogramm (Q4) kann folgende Korrektur und Normierung der Meßdaten durchgeführt werden:

Die den Detektorbänken zugeordneten Zählerinhalte werden durch den Inhalt des Monitorzählers $Z(\text{NMON}, J, K)$ dividiert, der ein Maß für die Anzahl der auf die Probe getroffenen Neutronen ist. Um beim späteren Plotten der Daten leicht vergleichbare Bilder zu erhalten, wird mit der mittleren Monitorpulszahl multipliziert. Die Korrektur des Untergrundes erfordert normalerweise eine getrennte Behandlung des Anteils, der von dem Strahlenfeld in der Umgebung des Spektrometers herrührt und der Meßzeit proportional ist, und des Strahluntergrundes, der vom monochromatischen Strahl im Spektrometer herrührt und der Monitorpulszahl proportional ist. Wegen der guten Abschirmung des Spektrometers brauchen wir nur den Strahluntergrund zu berücksichtigen. Der Strahluntergrund wird mit dem leeren Probengefäß gemessen, $Z(I, J, 2)$, und mit einem Reduktionsfaktor $\text{RFK}(I)$ gewichtet von $Z(I, J, 1)$ abgezogen. Der Reduktionsfaktor berücksichtigt die Schwächung des Strahluntergrundes durch die Probe:

$$\text{RFK}(I) = A(I) + (1 - A(I)) \cdot (1 - \text{SW}) \quad (3.1)$$

$A(I)$ ist das Verhältnis der mit Cadmium im Probengefäß gemessenen Intensität zu derjenigen, die man mit der Detektorbank Nr. I mißt, wenn gar keine Probe in den Kryostaten eingeführt ist. SW ist der Schwächungsfaktor, um den die interessierende Probe den monochromatischen Strahl schwächt. Er wird mit Hilfe des Zählerinhaltes $Z(\text{NPIL0}, J, K)$ bestimmt, der von der Spaltkammer im reflektierten Strahl vor dem Pilot-Kristall (Fig. 1) herrührt und der Intensität des monochromatischen Strahles hinter der Probe proportional ist.

Auf die Auswertung der Winkelabhängigkeit der gemessenen reflektierten Neutronenintensität gehen wir hier nicht ein, weil sie bei dem in Kapitel 5 aufgeführten Meßbeispiel nicht durchgeführt wird. Nach Anwendung der besprochenen Korrekturen erhalten wir einen Datensatz, welcher proportional ist dem Integral über das Produkt der Streufunktion $S(Q_i, \omega)$ und der Auflösungsfunktion $\text{AUF}(\omega)$:

$$J(Q_i, T) = \int \text{AUF}(\omega) \cdot S(Q_i, \omega) d\omega \quad (3.2)$$

Der mit (3.2) behauptete Zusammenhang zwischen dem Streugesetz und den Meßdaten, kann in einfacher Weise begründet werden und bedarf keiner aufwendigen numerischen Programme zur Auswertung. Der Meßprozeß eines Spektrometers kann allgemein beschrieben werden durch

$$Z(k_i, k'_i) = \int M(k - k_i) \cdot s(k, k') \cdot A(k' - k'_i) dk dk' \quad (3.3)$$

Bei einer Einstellung des Monochromators auf den Wellenvektor k_i , fallen Neutronen mit Wellenvektoren k auf die Probe, wobei die um k_i konzentrierte Häufigkeitsverteilung durch eine Monochromator-Transmissionsfunktion $M(k-k_i)$ gegeben ist. Wellenvektoren k werden beim Streuprozess in Vektoren k' nach Maßgabe des Streugesetzes $s(k, k')$ überführt. Der auf k'_i eingestellte Analysator läßt mit einer auf diesen Wert konzentrierten Häufigkeit gestreute Neutronen auf den Detektor fallen, dessen Pulszahl $Z(k_i, k'_i)$ proportional ist. Der allgemeine Zusammenhang (3.3) vereinfacht sich für den hier zu diskutierenden Fall dadurch, daß $A(k-k_i)$ durch eine δ -Funktion ersetzt werden kann, wenn es bei der Messung nur auf die Energieauflösung des Analysators ankommt.

$$Z(k_i, k'_i) = \int M(k-k_i) \cdot s(k, k'_i) d k \quad (3.4)$$

Die Streufunktion ist eine in

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m} (k_i^2 - k^2) = \frac{\hbar^2}{2m} (k_i + k) (k_i - k) \quad (a)$$

scharfe; eine in $Q = |k_i - k|$ schwach variable Funktion (Inkohärente Streuung, quasielastische Linie). Sie hängt insbesondere von der Richtung des Impulsübertrags $\Omega_{k_i k}$ nicht ab, so daß der Ausdruck (3.2) zu berechnen bleibt mit der Auflösungsfunktion

$$AUF(\omega) = \int \tilde{M}(\Omega_{k_i k}, \omega(k_i - k)) d\Omega_{k_i k} \quad (b)$$

Die Auflösungsfunktion ist mit der Flugzeitmethode und durch Ausmessen der Energieverteilung des monochromatischen Strahles mit einem Kristall bestimmt worden. Sie kann in guter Näherung durch eine Gaußkurve beschrieben werden

$$AUF(\omega) = e^{-\mu^2 \omega^2} \quad \frac{1}{\mu} = 0.04 \text{ meV} \quad (3.5)$$

bei 6 Graphit (200) Monochromatorkristallen und $E_0 = 2.5 \text{ meV}$. Für inkohärent streuende Molekulkristalle und Flüssigkeiten hat das Streugesetz oft die Gestalt (allgemeinere Darstellung z.B. in /55/)

$$S(Q, \omega) = f_0(Q) \cdot L_t(Q, \omega) + f_1(Q) L_r(Q, \omega) \quad (3.6)$$

Die Formfaktoren $f_0(Q)$, $f_1(Q)$ sind von der Geometrie der Reorientierungsbewegung der Moleküle abhängig. $L_t(Q, \omega)$ ist eine Lorentzkurve, deren Breite $\gamma_t = \hbar Q^2 D_t(T)$ (für kleine Q) von der Schwerpunktsdiffusionskonstante $D_t(T)$ abhängt. Die Breite $\gamma_r = D_r(T)$ der Lorentzkurve $L_r(Q, \omega)$ enthält die Relaxationszeit der Reorientierungsbewegung $D_r = \text{const}/\tau_r$. Das Integral (3.2) führt auf Funktionen

$$F(\mu \cdot \gamma(T)) = [1 - \phi(\mu \cdot \gamma(T))] \exp(\mu \cdot \gamma(T))^2 \quad (3.7)$$

Wenn die natürliche Linienbreite $\gamma(T)$ klein ist gegenüber der Energieauflösung $y = \mu \gamma(T) < 0.2$, wird der Verlauf der Funktion $F(y)$, durch die Näherung $F(y) \cong (1-y)$ wiedergegeben. Schon für $y = 2.5$ erreicht $F(y)$ den Wert 0.2 und strebt für große y gegen Null. Man sieht damit, in welchem Bereich die Temperaturabhängigkeit der Diffusions- und Reorientierungsbewegung von Molekülen bei gegebener Auflösung $\Delta E = 1/\mu$ gut gemessen werden kann.

3.2 Datenauswertung bei Flugzeitmessungen

Die bei einem Streuwinkel θ_i gemessene Flugzeitverteilung der gestreuten Neutronen, $Z(N, I)$, enthält in einem durch N gekennzeichneten Zeitkanal Neutronen, die, aus aufeinanderfolgenden Neutronengruppen am Chopper kommend, durch Energieaustausch mit der Probe bedingt zur gleichen Zeit am Zählrohr eintreffen. Dieser Neutronenüberlapp wird durch Verwendung von Roto-

ren mit verschiedener Neutronen-Pulsfolge sichtbar gemacht und wird, falls nötig, durch ein Interpolations-Schätzverfahren von den Rohdaten abgezogen. Meistens genügt es, in den ersten Kanälen einen mittleren Untergrund $UM(I)$ zu ermitteln und von dem Kanalinhalt $Z(N,I)$ abzuziehen. Dieser Untergrund enthält auch Detektorsignale, die von Neutronen aus der Reaktorhalle herrühren. Wie in Abschnitt 3.1 angeführt, ist eine Korrektur für den Strahluntergrund durchzuführen.

$$ZK(N,I) = FAK(I) \left\{ (Z(N,I) - UM(I)) - RFK(I) (U(N,I) - UL(I)) \frac{PM}{PL} \right\} \quad (3.8)$$

$U(N,I), UL(I)$ = Daten von der Leermessung, $FAK(I)$ = durch Vanadiummessung bestimmte Eichfaktoren für die Winkelabhängigkeit der Nachweiswahrscheinlichkeit, PM = Pulszahl vom Monitor bei der Messung mit Probe, PL = Pulszahl vom Monitor bei der Messung ohne Probe.

Die korrigierte Verteilung $ZK(N,I)$ ist mit Absorptionskorrekturfaktoren (Tabellen /3/) zu multiplizieren, wenn die Absorption in der Probe für die Winkelabhängigkeit der Streuintensität wichtig ist. Mit einem weiteren Faktor ist die Zunahme der Nachweiswahrscheinlichkeit der Zählrohre mit wachsender Wellenlänge der Neutronen, λ , zu berücksichtigen. Für $\lambda > 1.9 \text{ \AA}$ wurde eine konstante Nachweiswahrscheinlichkeit gemessen. Zu kleineren Wellenlängen hin nimmt die Nachweiswahrscheinlichkeit ab, konnte jedoch nicht genau gemessen werden, weil kein Strahlrohr mit einem weißen Neutronenstrahl zur Verfügung stand.

Die korrigierte Zählrate (3.8) ist proportional einer Wellenlängenverteilung, die man aus dem auf die Variablen (λ, θ) umgeschriebenen Streugesetz der Probe durch Faltung mit den Auflösungsfunktionen des Spektrometers berechnen kann. Für einen Vergleich von Experiment und Theorie muß man die in das Streugesetz eingehenden Parameter und Modelle variieren und eine eindeutige Zuordnung zu erreichen versuchen /2/. Um die Daten in Abhängigkeit von Q und ω diskutieren zu können, werden die Meßdaten oft entsprechend $S(Q, \omega) \sim k/k' \cdot dN/d\omega \cdot 1/\Delta\Omega \cdot ZK(N,I)$ umgerechnet, wodurch dem Kanalinhalt an der Stelle (N,I) ein Funktionswert $S(Q(N, \theta_1), \omega(N))$ zugeordnet wird. Streudaten von protonenreichen Molekülen in festen Phasen können weitgehend mit einer Erweiterung des Ansatzes (3.6) auf unelastische Streuung analysiert werden.

$$S(Q, \omega) = e^{-2W} \left\{ f_o(Q) L_t(Q, \omega) + f_l(Q) L_r(Q, \omega) + \frac{\hbar^2 Q^2}{2M} \cdot \frac{V(\omega) \langle n \rangle}{\hbar \omega} \right\} \quad (3.9)$$

e^{-2W} = Debye-Waller Faktor

$V(\omega)$ = quasi-Phononenfrequenzverteilung

$\langle n \rangle = (\exp \hbar\omega/kT - 1)^{-1}$ für Neutronen-Energiegewinn

In Gleichung (3.9) sind nur die ersten beiden Terme der Sears Entwicklung /55/ für den Beitrag der Rotationsbewegungen zum Streugesetz eines Moleküls mitgenommen und mit der Lorentzfunktion $L_r(Q, \omega)$ ist eine Relaxationszeit als charakteristisch für die Reorientierungsbewegung unterstellt.

3.3 Bestimmung von Linienbreiten

Wir wollen aus dem allgemeinen Ausdruck (3.3) für den Meßprozeß beim Spektrometer eine Beziehung herleiten zwischen der durch die Molekülbewegung bedingten Breite einer quasielastischen Linie und der Breite der tatsächlich gemessenen Kurve. Den Energieübertrag drücken wir durch eine Wellenzahländerung $W = k' - k$, ebenso die natürliche Linienbreite durch k_L aus. Dann können wir die im Streugesetz für diffundierende Teilchen enthaltene Lorentzkurve $L(\omega)$ schreiben als:

$$L(\omega) = \frac{\hbar \gamma}{(\hbar \omega)^2 + (\hbar \gamma)^2} = \frac{\hbar \gamma / c}{\omega^2 + (\hbar \gamma / c)^2} \cdot \frac{1}{c}$$

$$c^2 \equiv E_o \cdot \frac{2\hbar}{m} \quad E_o = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$\hat{L}(\omega) = k_L / (\omega^2 + k_L^2) \quad (3.10)$$

Für die Transmissionsfunktion des Monochromators und des Analysators kann man in guter Näherung Gaußfunktionen annehmen. Eine Richtungsabhängigkeit braucht nicht berücksichtigt zu werden.

$$\begin{aligned} M(k_o, k) &\Rightarrow G_M = \exp - (\Delta k / k_M)^2 \\ M(k'_o, k') &\Rightarrow G_A = \exp - (\Delta k' / k_A)^2 \\ \Delta k &= k_o - k \quad \Delta k' = k'_o - k' \end{aligned} \quad (3.11)$$

Setzt man die Funktionen (3.10) und (3.11) in das Integral (3.3) ein, so sieht man, daß zwei Gaußfunktionen miteinander zu falten sind und das Ergebnis dann noch mit einer Lorentzkurve.

$$\begin{aligned} Z(k_o, k'_o) &= \int G_M(k_o - k) \cdot \hat{L}(k - k') \cdot G_A(k'_o - k') dk dk' \\ w &= k - k' \quad v = k + k' \\ Z(k_o, k'_o) &= \int \hat{L}(w) dw \int G_M(k_o - \frac{1}{2} w - \frac{1}{2} v) \cdot G_A(k'_o + \frac{w}{2} - \frac{v}{2}) \frac{dv}{2} \\ \rho &= k_o - \frac{1}{2} w - \frac{1}{2} v \\ Z(k_o, k'_o) &= \int \hat{L}(w) dw \int G_M(\rho) \cdot G_A(\rho + w + k'_o) d\rho \end{aligned} \quad (3.12)$$

Die Faltung der Gaußkurven ergibt die Auflösungsfunktion $G_R = \exp - (W + k'_o - k_o)^2 / k_R^2$, deren Breite $k_R^2 = k_A^2 + k_M^2$ durch eine Vanadiummessung bestimmt wird. Das Ergebnis der noch auszuführenden Faltung

$$\begin{aligned} Z(k_o - k'_o) &\sim U(x, y) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{y e^{-t^2}}{(x-t)^2 + y^2} dt \\ x &= \frac{k_o - k'_o}{k_R} \quad y = \frac{k_L}{k_R} \end{aligned} \quad (3.13)$$

ist eine tabellierte Funktion /4/. In der angegebenen Tabelle kann man zu der gemessenen Breite $x_H = (k_o - k'_o)_H / k_R$ den Wert y aufsuchen, für den $U(x_H, y) = 1/2 U(0, y)$ ist. Für eine Vororientierung kann man die Beziehung $(\Delta k_H)^2 = (\Delta k_L)^2 + (\Delta k_R)^2 \cdot \ln 2$ bzw. $y_H = \sqrt{x_H^2 - 0.693}$ zu Hilfe nehmen, welche für y etwas zu große Werte liefert (Abb. 4 in /6/).

Diese Methode kann auch zur Auswertung unelastischer Peaks bei inkohärenter Neutronenstreuung herangezogen werden. Dabei ist es jedoch schwierig, eine Eichprobe zu finden mit scharfen Linien im unelastischen Bereich der Streuung, mit denen die Auflösung der Apparatur gemessen werden kann. Die Konversionslinie im festen Ortho-Wasserstoff ist bisher das einzige Beispiel /5/. Ganz anders muß man bei der Auswertung kohärenter, unelastischer Linien vorgehen, weil dann im Integral (3.3) die Abhängigkeit des Streugesetzes vom Impulsübertrag berücksichtigt werden muß. Für die Messung von Phononenbreiten wurde in /6/ gezeigt, wie der Gradient der zu messenden Dispersionskurve in die Auflösungsfunktion des Spektrometers eingeht. Falls gewisse Voraussetzungen über die Symmetrie der Lage der Wellenvektoren im Kristallgitter bei der Messung erfüllt sind, erhält man wieder die Verknüpfung (3.12) zwischen gemessener und natürlicher Linienbreite, wobei k_R durch eine kompliziertere Größe zu ersetzen ist.

4. CHARAKTERISTISCHE DATEN DES SPEKTROMETERS

4.1 Neutronenfluß

Der Neutronenfluß wurde mittels Aktivierung von Goldfolien bestimmt (die Aktivität der Sonden wurde von Herrn Dr. Lang, ZIR, gemessen und ausgewertet). Am Ort des Monochromators in 10 m Abstand von der Reaktorkernoberfläche beträgt der thermische Neutronenfluß $\phi_n = 7 \cdot 10^8 \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$. Aufgrund der Reaktordaten des FRJ-2 ist ein Fluß von $\phi_o \cdot \Delta\Omega/4\pi = 1.8 \cdot 10^{14} \cdot 10^{-3}/4\pi = 1.4 \cdot 10^9 \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$ zu erwarten. Die Differenz ist mit der Strahlschwächung durch die Strahlrohreinbauten zu erklären. Mit 4 Graphit (200) Monochromatorkristallen der Größe $3 \times 30 \times 100 \text{ mm}$, Mosaikbreite 1° , wurde unter 116° ein monochromatischer Strahl ($\lambda = 5.7 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $E_o = 2.52 \pm 0.02 \text{ meV}$) aus dem Primärstrahl herausreflektiert, der am Probenort einen Neutronenfluß von $\phi_M = 7 \cdot 10^5 \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$ ergab.

Um den Flugzeitmeßbetrieb mit dem Krummschlitzchopper (Schlitzbreite 2 mm, Schlitzlänge 300 mm, Krümmungsradius 500 mm, 6000 U/Min) zu charakterisieren, gibt man am besten die mit einer typischen Probe gemessene Streuintensität an. Mit einer Vanadiumprobe, (Zylinder von 28 mm Durchmesser, 120 mm Höhe, V_2O_5 -Pulver) die 6 % der auftreffenden Neutronen isotrop streut, erhält man 1,5 Pulse pro Minute pro Zählrohr ($\Delta E_{el} = 6.4 \cdot 10^{-2} \text{ meV}$). Mit dem Geradschlitzchopper (Aluminiumlamellen, Schlitzbreite 0.1 mm, Schlitzlänge 10 mm, 6000 U/Min) ist die Intensität 2,4 mal höher. Ein Vergleich der elastischen Linien, die mit einem bzw. mit mehreren eingebauten Monochromatorkristallen gemessen wurden, zeigte, daß die Intensitätserhöhung durch die fokussierende Kristallanordnung nicht auf Kosten der Flugzeitauflösung erreicht wird /7/.

4.2 Untergrund

Bei geschlossenem Strahlschieber im monochromatischen Strahl liefert ein Zählrohr 0,3 Pulse/Min. Mit einem leeren Probengefäß aus Aluminium (Durchmesser 30 mm, Wandstärke 1 mm) im Kryostaten und laufendem Chopper steigt die Zählrate nach Öffnen des Strahlschiebers auf 0,7 Pulse/Min. Der vom monochromatischen Strahl im Spektrometer erzeugte Neutronenuntergrund ist also von gleicher Größenordnung wie der Raumuntergrund (bei Flugzeitmessungen).

4.3 Energieauflösung beim Flugzeitmeßbetrieb

Die Halbwertsbreite der elastischen Linie von einer Vanadiumprobe entspricht einer Energiebreite von $\Delta E = 6 \cdot 10^{-2} \text{ meV}$, wenn der Geradschlitzchopper mit 6000 U/Min läuft. Da der Geradschlitzchopper die höheren Ordnungen vom Monochromator durchläßt, kann aus dem Zeitabstand der entsprechenden elastischen Linien die Neutronengeschwindigkeit $v_o = 6.99 \cdot 10^4 \text{ cm/sec}$ und damit die Einfallenergie $E_o = 2.52 \text{ meV}$ bzw. Wellenlänge $\lambda_o = 5.697 \text{ \AA}$ bestimmt werden. Die auf der Flugzeitskala gemessenen Breiten (τ) der elastischen Linien zu den Geschwindigkeiten v_o , $2v_o$ und $3v_o$ folgen näherungsweise der Beziehung

$$\tau^2 = \tau_o^2 + \tau_v^2 \quad (4.1)$$

τ_o ist der Beitrag zur Linienbreite, der von der Ausdehnung der Probe und des Zählrohres, von der Öffnungszeit des Choppers und der Kanalbreite des Analysators herrührt. Die Breite $\tau_v = \Delta v/v \cdot x/v$ (x = Entfernung zwischen Chopper und Zählrohr) entsteht durch die Energieunschärfe des monochromatischen Strahls. Da $\Delta v/v = \Delta\lambda/\lambda = \text{ctg } \theta_M \Delta\theta_M$ für die höheren Ordnungen den gleichen Wert hat, stehen mit (4.1) drei unabhängige Gleichungen zur Bestimmung von τ_o und τ_v aus den gemessenen Werten (τ) zur Verfügung. Für das weitere ist das Resultat $\Delta v/v = 0.9 \%$ wichtig.

Im Hinblick auf das im 6. Abschnitt angeführte Meßbeispiel wollen wir jetzt die Abhängigkeit der Energieauflösung von der übertragenen Energie bei Benutzung des Krummschlitzchoppers erläutern.

Die Breite der elastischen Linie ist dann $\tau_e = 54 \mu \text{ sec}$ (Kanalbreite im Analysator $B=9 \mu \text{ sec}$, 6000 U/Min). Die Abhängigkeit von der Kanalnummer N kann beschrieben werden mit

$$\tau^2 = \tau_p^2 + \left(\frac{\Delta v}{v_o^2} \cdot L \cdot \frac{N}{N_{el}} \right)^2 \quad (4.2)$$

$N_{el} = \quad L/Bv_o = \quad$ Kanalnummer der elastischen Linie
 $L = \quad$ Entfernung zwischen Probe und Zählrohr

Die zeitliche Linienbreite am Ort der Probe ist $\tau_p = 36 \mu \text{ sec}$. Der Beitrag der Geschwindigkeitsunschärfe zur elastischen Linie beträgt $\Delta v/v_o^2 \cdot L = 40 \mu \text{ sec}$. Die Zeitauflösung ändert sich auf der Zeitskala wenig. Bei einer Kanalbreite $B = 9 \mu \text{ sec}$ umfaßt sie 6 Kanäle (Abstand zwischen 7 Datenpunkten, $\Delta E = 0.064 \text{ meV}$) an der elastischen Stelle und bei $\hbar\omega = 20 \text{ meV}$ noch 5 Kanäle (Abstand zwischen 6 Datenpunkten, $\Delta E = 1.6 \text{ meV}$). Auf der Wellenlängenskala ist die Auflösung $\Delta\lambda \cong 0.07 \text{ \AA}$. Wenn man die Meßdaten als $S(Q, \omega)$ diskutiert, muß man die starke Änderung der Auflösung über der Energieskala beachten. Die Auflösung an einer beliebigen Stelle $\hbar\omega$ sieht man als den Abstand zwischen 6 Datenpunkten auf der Energieskala des Datenbildes. (Bei den Messungen mit $12 \mu \text{ sec}$ Kanalbreite entsprechend 4 Datenpunkten.)

5. BEISPIEL FÜR EINE MESSUNG MIT DEM VIELKRISTALL-ANALYSATOR: Die Temperaturabhängigkeit der Reorientierungsbewegung von Adamantan-Molekülen

5.1 Einführung in die Problemstellung

Nachdem Hahn und Biem 1963 /8/ das Problem der Gitterdynamik von Molekulkristallen in Schwerpunkts- und Winkelkoordinaten in harmonischer Näherung formuliert hatten, wurden für Adamantan (als ein typisches Beispiel für die Anwendbarkeit der Theorie) die Dispersionskurven der Gitterschwingungen berechnet /9, 10/. Im Adamantanmolekül ($C_{10}H_{16}$) sind die Kohlenstoffatome wie nächste Nachbarn im Diamant angeordnet. 6 CH_2 Gruppen liegen auf den Flächenmitten eines Würfels, 4 CH Gruppen liegen auf Würfeldiagonalen und bilden ein Tetraeder. Die Wasserstoffatome liegen außerhalb der von den Kohlenstoffatomen gebildeten Zelle auf etwa gleichem Abstand von der Molekülmitte. (Eigensymmetrie des Moleküls T_d-43m .) Adamantan schmilzt bei $543^\circ K$. Bei Raumtemperatur bilden die Molekülschwerpunkte ein kubisch flächenzentriertes Gitter ($a = 9.4 \text{ \AA}$) /11, 12, 13/. Nach Nowacki /11/ sind die Orientierungen der Moleküle geordnet. Die CH_4 Gruppen liegen auf den kubischen Achsen des Schwerpunktgitters und die CH_2 -Gruppen der Moleküle bilden gleichorientierte Tetraeder, deren 3-zählige Achsen mit den Raumdiagonalen des Gitters zusammenfallen (Raumgruppe $T_d^2-F 43m$). Nordman und Schmitkons /14/ konnten die von ihnen gemessenen Bragg-Reflex-Intensitäten besser wiedergeben mit der Annahme einer ungeordneten Orientierungsstruktur O_h^5-Fm3m , in der die von den CH-Gruppen gebildeten Tetraeder zwischen den zwei, durch 90° Drehung um eine kubische Achse erreichbaren, Orientierungen wechseln. Eine Untersuchung mit Neutronenstreuung zeigte, daß es sich um eine dynamisch ungeordnete Orientierungsstruktur handelt /15/. Die Berechnung der unelastischen Neutronenstreuung aus dem gitterdynamischen Modell mußte entsprechend erweitert werden, um die Meßdaten interpretieren zu können /2/. Bei Temperaturen unter $208^\circ K$ kristallisiert Adamantan in einer tetragonalen Phase ($a' = a/\sqrt{2}$, $c = 8.8 \text{ \AA}$, $\Delta_{2a}^4-P42_1c$) mit 2 Molekülen in der innenzentrierten Elementarzelle, deren Orientierung durch eine gegenseitige Drehung um die neue (kürzere) c-Achse von 9° aus den beiden Tetraederorientierungen in der kubischen Phase entsteht.

Der Peak in der spezifischen Wärme bei $208^\circ K$ ist mit dem Einsetzen von Molekülrotationen gedeutet worden /16/. Aus NMR-Messungen ist geschlossen worden, daß in der kubischen Phase die Reorientierungsrate der Moleküle $1/\tau_r = 10^{13} \cdot \exp(-3 \text{ kcal/RT})$ ist /17/.

Die Aktivierungsenergie stimmt überein mit der berechneten Energiebarriere für die Drehung eines Moleküls in der geordneten kubischen Phase /18/.

Aus den bisherigen Neutronenstreuemessungen konnte die Temperaturabhängigkeit der Reorientierungsrate bei weitem nicht so genau angegeben werden, wie man sie aus der NMR-Messung entnehmen zu können glaubt. Es scheint angebracht zu sein, die Neutronenmeßmethode zu verbessern und das Ergebnis von /17/ zu überprüfen. Die Molekülreorientierung ist wesentlich für das plastische Verhalten des Kristalls, wie man durch Vergleich der Eigenschaften von Adamantan und Hexamethylentetramin sieht. Die Feststellung einer temperaturunabhängigen Aktivierungsenergie ist erstaunlich, insofern als die mit der Temperatur ansteigende Librationsamplitude der Moleküle die Winkelabhängigkeit der potentiellen Energie eines Moleküls im mittleren Feld der Nachbarn abflachen sollte. Eine ausführliche Kritik dieser Art ist von Brot und Renaud /20/ bei der Behandlung von Molekulkristallen mit dynamischer Orientierungsunordnung gebracht worden.

5.2 Temperaturabhängigkeit der quasielastischen Streuintensität

Zur Messung der Temperaturabhängigkeit der quasielastischen Streuintensität von Neutronen an Adamantan wurde das Spektrometer in der im Abschnitt 3.1 beschriebenen Version betrieben ($E_0 = 2.5 \text{ meV}$, $\Delta E = 0.04 \text{ meV}$). Das Adamantanpulver befand sich in einem ringspaltförmigen Probengefäß, das durch Einsetzen eines geschlossenen Aluminium-Hohlzylinders in das Standard-

probengefäß ($\phi_i = 28 \text{ mm}$, $H = 120 \text{ mm}$) gebildet ist. Die Strahlschwächung (SW) durch das gefüllte Probengefäß betrug 16 %. Die im Streuwinkelbereich $64^\circ < \theta < 70^\circ$ stehenden Detektorbänke lieferten (zusammengefaßt durch Summiervverstärker) 2,6 Pulse/sec mit einer Cd-Probe; 4,4 Pulse/sec mit dem leeren Probengefäß und 160 Pulse/sec mit der Adamantanprobe im Kryostaten. Die Monitorvorwahl wurde so eingestellt, daß etwa alle 1000 Sekunden ein Datenausdruck erfolgte, der neben den Zählerinhalten auch den Widerstand eines Pt 100 Temperaturfühlers anzeigte. (Dementsprechend ist der statistische Fehler der Meßdaten sehr gering ($< 0.25 \%$)). Die abgekühlte Probe wurde im Vakuum hängend mit einer Geschwindigkeit von maximal $8 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ \text{K/sec}$ aufgewärmt. Die angegebene Temperatur (Fig. 6) gilt nur jeweils für das Ende des Meßintervalls. Die Meßdaten wurden wie unter 3.1 erläutert korrigiert und das logarithmische Verhältnis der Zählerinhalte,

$$V_i(T) = \ln \frac{J(Q_i, T)}{J(Q_i, T_0)} \quad (5.1)$$

aufgetragen (Fig. 6). Q_i gibt den Impulsübertrag bei elastischer Streuung mit dem mittleren Streuwinkel θ_i an. Die Bezugstemperatur ist $T_0 = 124^\circ \text{K}$.

5.3 Diskussion der Meßdaten

Der Auswertung der gemessenen Funktion $V_i(T)$ legen wir ein Streugesetz von der Form (3.9) zugrunde. Die Schwerpunktsdiffusion der Adamantanmoleküle brauchen wir in der tetragonalen Phase und in der kubischen Phase nicht zu berücksichtigen /17, 21/. In der tetragonalen Phase ist auch die durch Reorientierungssprünge bedingte Breite vernachlässigbar klein gegenüber der Auflösung. Die in Fig. 6 aufgetragenen Kurven sollten also für $T < 208^\circ \text{K}$ beschreibbar sein durch

$$V_i^t(T) = \ln \left(\frac{e^{-\frac{1}{3} Q_i^2 x_T^2} \left(1 + \frac{\hbar^2 Q_i^2}{2M} \cdot \frac{3k_B T \sqrt{\pi}}{(\hbar \omega_D)^3 \mu} \right)}{e^{-\frac{1}{3} Q_i^2 x_{T_0}^2} \left(1 + \frac{\hbar^2 Q_i^2}{2M} \cdot \frac{3k_B T_0 \sqrt{\pi}}{(\hbar \omega_D)^3 \mu} \right)} \right) \quad (5.2)$$

$$\Delta E = \frac{1}{\mu} = 0.04 \text{ meV}$$

Für den Verlauf des Gitterfrequenzspektrums $V(\omega)$ bei kleinen Frequenzen ist ein Debye-Spektrum (ω_D) eingesetzt worden. Die Bewegungsamplitude der Protonen kann ebenfalls aus dem Gitterfrequenzspektrum bestimmt werden

$$x_T^2 = \frac{3\hbar}{M} \cdot \int \frac{(2 \langle n(T) \rangle + 1) V(\omega)}{\omega} d\omega \quad (5.3)$$

Der Zusammenhang (5.3) gilt streng nur für hohlkugelförmige Moleküle in einem kubischen, harmonischen Gitter /10/. Eine Aufteilung des Frequenzspektrums in einen Translations- und einen Librationsanteil /22/ ist für Adamantankristalle keine gute Näherung. Da das Frequenzspektrum im Integral (5.3) mit dem Faktor $1/\omega$ gewichtet wird, ist es sinnvoll, ein Debye-Spektrum einzusetzen und damit x_T durch ω_D auszudrücken. Mit der entsprechenden Näherung für die Besetzungszahl, $(2 \langle n(T) \rangle + 1) \cong (2kT/\hbar\omega + 1)$, ergibt das Integral (5.3)

$$x_T^2 = \frac{3\hbar}{M} \int_0^{\omega_D} \left(\frac{2k_B T}{\hbar\omega} + 1 \right) \cdot \frac{3\omega^2}{\omega_D^3} \cdot \frac{d\omega}{\omega}$$

$$x_T^2 = \frac{9\hbar^2}{M} \left[\frac{2k_B T}{\hbar\omega_D^2} + \frac{1}{2\hbar\omega_D} \right] \quad (5.4)$$

$$\frac{\hbar^2}{M} = 3 \cdot 10^{-2} [\text{\AA}^2] \cdot \text{meV}$$

Der Logarithmus (5.2) kann nach $Q^2 \cdot X_T^2$ entwickelt werden. Dann wird

$$V_i^t(T) = - Q_i^2 \frac{6\hbar^2}{M} \cdot \frac{k_B(T-T_0)}{(\hbar\omega_D)^2} \cdot \left[1 - \frac{\sqrt{\pi}}{4\mu\hbar\omega_D} \right] \quad (5.5)$$

Den unelastischen Sockel unter der elastischen Linie brauchten wir bei der Meßdatenverarbeitung nicht zu beachten, wie Gleichung (5.5) zeigt, denn $\sqrt{\pi}/4\mu\hbar\omega_D \cong 3 \cdot 10^{-3}$.

Die Meßdaten (Fig. 6) zeigen in der tetragonalen Phase von Adamantan die theoretisch zu erwartende lineare Abhängigkeit von der Temperatur. Aus der Steigung der Kurven folgt eine Debye-Frequenz von $\hbar\omega_D = 5.5 \pm 0.4$ meV. Das Amplitudenquadrat der Molekülbewegung erreicht an der Phasengrenze den Wert $X_T^2 = 0.25 [\text{\AA}]^2$ (vergl. Fig. 3 in /19/).

Der starke Abfall der integrierten quasielastischen Intensität in der kubischen Phase kann dadurch erklärt werden, daß mit zunehmender Reorientierungsrate $\gamma_r(T)$ das Produkt $Y = \mu \cdot \gamma_r(T)$ das Intervall durchläuft zwischen den Werten

$y_1 = 0.025$ bei $T_1 = 210^\circ \text{K}$ und $y_2 = 3$ bei $T_2 = 300^\circ \text{K}$.

Bei der Berechnung des logarithmischen Intensitätsverhältnisses $V_i^k(T)$ in der kubischen Phase können wir den Phononenterm im Streugesetz 3.9 wieder weglassen und erhalten

$$V_i^k(T) = \ln \left\{ \frac{e^{-\frac{1}{3} Q_i^2 X_T^2} (f_0(Q) + f_1(Q) \cdot F(y))}{e^{-\frac{1}{3} Q_i^2 X_0^2}} \right\} \quad (5.6a)$$

$$y = \mu \cdot \gamma_r(T)$$

$$V_i^k(T) = -\frac{1}{3} Q_i^2 (X_T^2 - X_0^2) + \ln \{ 1 - f_1(Q_i) u(y) \} \quad (5.6b)$$

$$u(y) = 1 - (1 - \phi(y)) e^{y^2} \quad f_0(Q_i) + f_1(Q_i) = 1$$

Gleichung (5.6) bedeutet eine starke Vereinfachung der Sprunggeometrie der Adamantanmoleküle /22/, denn wir berücksichtigen im Streugesetz nur eine Lorentzkurve. Bei der weiteren Diskussion der unter dem Streuwinkel $\theta_i = 67^\circ$ gemessenen Daten, setzen wir für den Formfaktor $f_1(Q_i)$ einen Wert ein, der einem paarweisen Platzwechsel von Protonen über eine Distanz von $R = 2.3 \text{\AA}$ entspricht. $f_1(Q) = 1/2 (1 - \sin QR / QR) = 0.42$. Der Anstieg von X_T^2 in der kubischen Phase muß etwas stärker sein als in der tetragonalen Phase, da das Gitterfrequenzspektrum zu etwas kleineren Frequenzen hin verschoben ist. Wir nehmen deshalb $\hbar\omega_D = 4$ meV in der kubischen Phase an, um den Beitrag des Debye-Waller-Faktors zu $V_i^k(T)$ zu berechnen. Den damit berechneten Anteil ziehen wir von den Meßpunkten ab und erhalten auf diese Weise die Kurve 1 in Fig. 7, deren Verlauf wiedergegeben werden sollte durch die Funktion

$$v(T) = \ln (1 - 0.42 \cdot U(y)) \quad (5.7)$$

Das ist nur möglich, wenn y das oben angegebene Intervall durchläuft, also $1.5 \cdot 10^9 < \gamma_r(T) < 1.8 \cdot 10^{11} [1/\text{sec}]$ in der kubischen Phase für $210^\circ \text{K} < T < 300^\circ \text{K}$ ist.

Wenn man diese Randbedingungen für $\gamma_r(T)$ akzeptiert, kann man den Verlauf der Meßkurve 1 in Fig. 5 durch eine angenommene Temperaturabhängigkeit der Reorientierungsrate zu interpretieren versuchen. In einer Arbeit von Brot /23/ sind mehrere Ansätze für die Reorientierungsrate von Molekülen in einem winkelabhängigen Potential diskutiert worden. Danach ist es am naheliegendsten, ein Arrhenius Gesetz

$$y = y_0 \cdot \exp(-E_A/k_B T) \quad (5.8)$$

zu unterstellen, mit dem auch die NMR Daten /17/ interpretiert worden sind. Die mit dem Ansatz (5.8) berechnete Kurve 2 in Fig. 7 hat jedoch einen ganz anderen Verlauf als die Meßkurve 1. Wenn man die Randbedingungen für $\gamma(210^\circ)$ und $\gamma(300^\circ)$ durch Annahme eines anderen Wertes für ω_D etwas verschiebt, läßt sich keine bessere Übereinstimmung erzielen. Demnach muß man wohl die Änderung der Rotationsbarriere mit anwachsender Librationsamplitude im Ansatz für $\gamma(T)$ mitberücksichtigen. Es sind Drehsprünge in äquivalente Lagen von solchen zu unterscheiden, die das Molekül in eine neue Lage überführen, welche bei der Berechnung der Entropie als weitere Konfiguration mitzuzählen wäre. Wegen der Entropiezunahme bei der Phasenumwandlung tetragonal $\rightarrow$ kubisch /16/, haben wir nur die letzteren, die bei der Umwandlung ausfrieren, als wesentlich bei der Interpretation der Neutronenstreudaten angesehen. In der Nähe der Phasenumwandlung ist ein Einfluß der Umgebung auf die Reorientierungsrate eines Moleküls über ein mittleres Feld zu erwarten (Gleichung 3.9 in (24)), so daß

$$\gamma(T) = \gamma_0 \left(1 - \frac{T_c}{T}\right) \exp(-E_A/k_B T) \quad (5.9)$$

als Ansatz für die Reorientierungsrate nahegelegt wird. Wir benutzen den Ansatz (5.9) allerdings in einem Temperaturbereich, für den die theoretische Begründung nicht mehr zutrifft. Die mit diesem Ansatz berechnete Kurve 3 in Fig. 7 ist der Meßkurve 1 immerhin wesentlich näher, als mit dem Arrhenius Ansatz (5.8) zu erreichen ist. Für die kritische Temperatur muß man $T_c = 195^\circ \text{K}$ und für $E_A = 4.3 \text{ Kcal/Mol}$ einsetzen, um die Kurve 2 zu erhalten. Man könnte die Parameter T_c und E_A variieren, um nach irgendeinem Kriterium eine optimale Approximation zu erhalten. Es zeigt sich jedoch, daß man systematisch entweder die Meßkurve bei $T \cong 210^\circ \text{K}$ oder bei $T \cong 300^\circ \text{K}$ schlechter wiedergibt (bei festgehaltener Übereinstimmung der Randwerte), wenn man T_c und E_A ändert. Wir können also nur feststellen, daß mit Gleichung (5.9) eine bessere Näherung für den wahren Temperaturverlauf von $\gamma(T)$ erreicht wird als mit (5.8) und müssen das Problem einer quantitativ zutreffenden Beschreibung vorerst offen lassen. Der Wert $T_c = 195^\circ \text{K}$ deutet darauf hin, daß die Orientierung in der tetragonalen Phase durch ein Verlangsamen der 90° Drehsprünge von benachbarten Molekülen in gegensinniger Tetraederstellung in der kubischen Phase eingeleitet wird. Bevor ein Einfrieren dieser Bewegung erreicht ist, schnappt das Gitter jedoch bei 208°K um in die tetragonale Schwerpunkts- und Orientierungsstruktur.

Nach der Umstellung des Spektrometers auf Rechnerbetrieb wird es möglich sein, durch Anpassung der mit einem Rotationsdiffusionsmodell berechneten Intensitäten an einen Datensatz $J(Q,T)$ die Formfaktoren und die Reorientierungsfrequenz $\gamma(T)$ zu bestimmen und daraus die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie $E_A(T)$ zu ermitteln.

6. BEISPIEL FÜR EINE ANWENDUNG DER FLUGZEITMETHODE: Die Bewegung von Wasserstoff auf einem Nickel-Katalysator

6.1.1 Einführung in die Problemstellung

Nickel-Katalysatoren sind wichtig für die Durchführung von Hydrierungsreaktionen /25/. Ein aktuelles Beispiel ist die Synthese von Methan entsprechend der Reaktionsgleichung $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ in Kontakt mit einem Nickel-Katalysator bei einer Temperatur von 180°C und 1 atm. Druck. Die katalytische Aktivität des Nickels kann man sich qualitativ mit der Vorstellung verständlich machen, daß die Wasserstoffmoleküle (Durchmesser $\cong 0.75 \text{ \AA}$) auf der Metalloberfläche in Wechselwirkung treten mit zwei Nickelatomen (Abstand 3 Å) und für kurze Zeit in einem metastabilen Zustand verharren, dessen Elektronenverteilung geeignet ist, eine C=O Bindung aufzubrechen und eine CH bzw. OH Paarung an der Oberfläche herbeizuführen. In unmittelbarer Nachbarschaft adsorbierter Wasserstoff muß die Absättigung der weiteren Bindungsarme des Kohlenstoffs übernehmen. Der metastabile, chemisch aktive Zustand des adsorbierten Wasserstoffmoleküls wird dadurch zerfallen, daß die Elektronen des Wasserstoffs mit den Elektronen des nicht aufgefüllten d-Bandes des Metalles lokalisierte Orbitale bilden. Dadurch wird jedes Proton an ein Nickelatom - und über den verbleibenden d-Bandcharakter der beteiligten Elektronen - an die weitere Umgebung fest gebunden. Für den Fortgang der Hydrierungsreaktion sind die Bewegung des Wasserstoffs auf der Metalloberfläche und die Übergangsraten zwischen den verschiedenen Zuständen des Wasserstoffs wichtig.

Angesichts des Erfolges der Chemiker bei der Herstellung vielfältig variierten Katalysatoren für spezielle Reaktionen könnte man den Versuch, zu einer Erforschung der Grundlagen beizutragen, für praktisch überflüssig halten. Aber selbst wenn man noch für lange Zeit mehr neue Katalysatoren durch praktische Erfahrung und Intuition finden wird als durch Berechnung, so werden dennoch experimentell und theoretisch fundierte Modellvorstellungen sowohl den Zugriff auf Erfahrungstatsachen erleichtern als auch die Intuition in erfolgversprechende Richtungen lenken.

Durch die Benutzung der langsamen Neutronen als Sonde für Protonenbewegungen können zwei notwendige Beiträge zur Katalyseforschung geleistet werden. Erstens fehlt bisher die Kenntnis der Bewegung der adsorbierten Protonen (abgesehen von gewissen Hinweisen, die in Abschnitt 6.1.4 noch behandelt werden). Wenn Informationen über die Protonenbewegung auch nicht eine bestehende Theorie bestätigen oder widerlegen können, so sind sie doch wichtig für die Entwicklung von zutreffenden qualitativen Vorstellungen über die Vorgänge bei der Katalyse. Zweitens braucht man die Frequenzverteilung der Bewegung der adsorbierten Moleküle, um die Zustandssumme berechnen zu können und damit die thermodynamischen Funktionen des Systems (Reaktionsgemisch und Katalysator). Die Formulierung des Problems liegt im Rahmen der lehrbuchmäßigen Thermodynamik, wenn man das Gasgemisch und die Oberfläche des Katalysators als homogene Systeme getrennt behandelt. Die hier aber anzuwendende Thermodynamik inhomogener Systeme /26, 27/ ist allerdings noch nicht so entwickelt, daß man bei vorliegenden mikroskopischen Daten so wie bei Festkörpern oder Gasen die thermodynamischen Funktionen berechnen kann.

6.1.2 Informationen aus spektroskopischen Messungen

Aus den mit magnetischer Kernresonanz gemessenen Relaxationszeiten kann man Aussagen über die Diffusion und Rotation von protonenhaltigen, adsorbierten Molekülen gewinnen. Wenn neben der magnetischen Dipolwechselwirkung zwischen den Protonen der Einfluß von magnetischen Feldern von ungepaarten Elektronen des Adsorbents eine wesentliche Rolle spielt, wird diese Untersuchungsmethode schwer anwendbar. Ein Übersichtsartikel von Pfeiffer /28/ enthält eine Literaturliste von Untersuchungen der Bewegung adsorbierter Moleküle mit NMR. Danach scheint die Frage der Wasserstoffbewegung auf Nickel mit dieser Methode nicht beantwortbar zu sein. Entsprechendes gilt für die EPR Methode /29/. Mit Infrarotabsorptionsmessungen und Ramanstreuung ist im Institut de Recherches sur la Catalyse, Villeurbanne, bzw. im ZCA der KFA vergeblich versucht worden, die Frequenz der Bewegung des adsorbierten Wasserstoffatoms senkrecht zur Nickeloberfläche zu bestimmen. Es ist allerdings gelungen, die H-Pt Streckschwingungsfrequenz auf einem platinimprä-

nierten Aluminiumoxyd-Katalysator eindeutig zu bestimmen. Der reversibel adsorbierte Wasserstoff verursacht ein optisches Absorptionsband bei 2120 cm^{-1} /30, 31/.

6.1.3 Informationen aus Elektronenstreuungs-, Austrittsarbeits-, Desorptions- und Adsorptionsmessungen

Von den zahlreichen Untersuchungen mit den typischen Methoden der Oberflächenphysik wollen wir einige besprechen, deren Ergebnisse Anhaltspunkte zur Durchführung und Interpretation von Neutronenstreuungsmessungen geben können.

LEED, Austrittsarbeits-, Desorptions- und Adsorptionsmessungen an mit Wasserstoff beladenen Nickel-Filmen /32/ haben zu der Vorstellung geführt, daß bei der Adsorption von Wasserstoff eine Schicht von chemisorbierten Atomen entsteht (β -Wasserstoff), in deren Lücken molekularer Wasserstoff mit geringerer Bindungsenergie (α -Wasserstoff, 5 Kcal/mole) eingelagert wird. Darüber kann molekularer Wasserstoff (γ -Wasserstoff, 3 Kcal/mol) reversibel adsorbiert werden.

Entsprechende Messungen an Nickel Einkristalloberflächen /33, 34/ haben etwas unterschiedliche β -Wasserstoff Adsorption an der (110) gegenüber den (111) und (100) Flächen ergeben. An den letzteren findet man oberhalb Raumtemperatur reversible β_1 bzw. β_2 Adsorption mit Peaks bei 60 bzw. 100°C im Desorptionsspektrum. Die Peaks verschieben sich mit wachsender Belegungsdichte zu tieferer Temperatur. Dem entspricht eine Abnahme der Adsorptionswärme mit zunehmender Belegungsdichte ($E_{ad} \cong 23 \text{ Kcal/mol}$). Die β -Wasserstoff-Schicht ist nicht geordnet, aber wahrscheinlich in die obersten Nickelschichten eingelagert.

An der (110) Fläche entsteht eine geordnete β -Wasserstoff-Schicht, deren Adsorptionswärme von 21.5 auf 23 Kcal/mol ansteigt. Der Anstieg ist verbunden mit einem Kondensationsvorgang bei wachsender Belegungsdichte, wodurch die anfänglich linear geordnete in eine zweidimensional geordnete β -Wasserstoff-Schicht übergeht. Zur Deutung des auch an (110) Flächen festgestellten β_1 bzw. β_2 Peaks gibt es verschiedene Auffassungen. Wir entnehmen diesen Arbeiten vor allem den Hinweis, daß auf den drei Flächen oberhalb Raumtemperatur reversible Wasserstoffadsorption bei etwa gleicher Adsorptionswärme zu erwarten ist. Die Protonenbewegung sollte sich insofern unterscheiden, als im Falle der (111) und (100) Ebenen das Proton sich in einem (stark gestörten) Ni-Gitter bewegt, während es sich im Falle der (110) Fläche in einem zweidimensionalen Wasserstoffgitter bewegt.

6.1.4 Beobachtung der Wasserstoffdiffusion

Die Diffusionsbewegung von Wasserstoffmolekülen auf einer Nickeloberfläche ist durch Aufkondensieren eines Tritiumflecks bei tiefer Temperatur und Ausmessen der Ausbreitung dieses Fleckes durch Messung der Radioaktivität bestimmt worden /35/. Die so bestimmte Diffusionsbewegung ist nicht repräsentativ für die Bewegung des adsorbierten Wasserstoffs unter Katalysebedingungen. Eine weitere Möglichkeit zur Beobachtung einer Diffusionsbewegung bietet das Feldionenmikroskop. Im Feldionenmikroskop bewirkt das angelegte Feld eine Umwandlung einer bei tiefer Temperatur aufkondensierten, molekularen Schicht in chemisorbierte Wasserstoffatome. Aus der Ausbreitungsgeschwindigkeit eines Fleckens von chemisorbierten Wasserstoffatomen in Abhängigkeit von der Temperatur wurde eine Aktivierungsenergie von $E_A = 7 \text{ Kcal/mol}$ für die Wasserstoffdiffusion auf Nickel bestimmt /36/. Daraus kann man für die Diffusionskonstante bei Raumtemperatur über die Beziehung

$$D = a^2 \cdot \nu \cdot e^{-E_A/kT} \quad a = 2.5 \text{ \AA} \quad \nu = 1.45 \cdot 10^{13} \text{ (60 meV)}$$

den Wert $D = 5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ableiten. Für die Frequenz der Protonenbewegung parallel zur Nickeloberfläche, ν , haben wir einen Wert eingesetzt, den Eucken /37/ für eine thermodynamische Rechnung angenommen hat. Wegen des starken elektrischen Feldes im Feldionenmikroskop kann man von der hier referierten Beobachtung ebenfalls nicht auf die Diffusionskonstante unter Katalysebedingungen schließen.

6.1.5 Elektronentheorie der Chemisorption

Die Berechnung der elektronischen Zustände des Systems Wasserstoffatom und Metalloberfläche ist von verschiedenen Autoren versucht worden, vor allem im Hinblick auf elektronenspektroskopische Messungen, in deren Interpretation die Zustandsdichteverteilung der Elektronen am Adatom eingeht /38/. Die Rechnungen erklären die Bindung des Wasserstoffatoms dadurch, daß bei Annäherung des Atoms an die Oberfläche der Grundzustand am Atom und d-Band Zustände des Metalls einen mehr oder weniger lokalisierten Zustand bilden. In diesem tritt zwar eine Anhebung der Elektronenenergie durch Coulomb-Abstoßung von Elektronen mit entgegengesetztem Spin auf, die sich gleichzeitig am Adatom aufhalten können. Es überwiegt aber die bindende Wirkung eines Elektronenaustausches zwischen Adatom und d-Band. Die Theorie liefert bisher keine quantitativen Aussagen über die Abhängigkeit der Elektronenenergie von der Protonenlage oder ein effektives Potential, in dem sich das Proton an der Metalloberfläche bewegt.

Die Berechnung der Molekülorbitalen für ein Quasi-Molekül, das in einer Modellrechnung aus einem Wasserstoffatom und mehreren Nickelatomen gebildet wird /39/, deutet daraufhin, daß das Wasserstoffatom besonders fest gebunden wird an (110) Nickeloberflächen und zwar über einem Ni-Atom, so daß bei kleinem Abstand zum bindenden Ni-Atom der Abstand zu den nächsten Nachbarn möglichst groß ist.

6.2 Gitterdynamik von Nickel

Die Untersuchung der Bewegung von Wasserstoff auf Nickel berührt den Problemkreis der Gitterschwingungen von nichtidealen Kristallen. Als Ausgangspunkt unserer Untersuchungen diskutieren wir Messungen an reinem, makroskopisch-polykristallinem Material. Nickel streut in der normalen Isotopenmischung langsame Neutronen kohärent und inkohärent. Das Streugesetz für die inkohärente Ein-Phonon-Absorption ist

$$S(Q, \omega) = e^{-2W} \cdot \frac{\hbar Q^2}{2M} \cdot \frac{V(\omega)}{\omega} \langle n(\omega) \rangle \quad (6.1)$$

$$\langle n \rangle = (\exp \hbar\omega/k_B T - 1)$$

Das Streugesetz für die kohärente Ein-Phonon-Absorption (s. z.B. /40/) enthält einen dynamischen Strukturfaktor und die Quasi-Impulserhaltungsbedingung. Die für eine Interpretation von Messungen an Polykristallen durchzuführende Mittelung /41, 42/ führt auf einen (6.1) analogen Zusammenhang, der allerdings nicht das wirkliche Gitterfrequenzspektrum $V(\omega)$ als Faktor enthält. Bei den hier zu besprechenden Neutronenstreuexperimenten war die Einfallswellenlänge $\lambda_0 = 5.7 \text{ \AA}$ so groß, daß im gemessenen Streuwinkelbereich die kohärente Phononenabsorption nur für Energieüberträge $\hbar\omega > 5 \text{ meV}$ möglich war. Die unter verschiedenen Streuwinkeln gemessenen Flugzeit- bzw. Wellenlängenverteilungen der an Nickel gestreuten Neutronen (Fig. 8) zeigen im Bereich $1.5 \leq \lambda \leq 2 \text{ \AA}$ die aufgrund der Gitterschwingungen zu erwartende Struktur /43/. Der Peak bei $1.5 \text{ \AA}$ entspricht dem flachen Verlauf der longitudinalen Dispersionskurve an der Grenze der ersten Brillouin-Zone. Der breite Berg bei $1.8 \text{ \AA}$, dessen Struktur etwas winkelabhängig ist, rührt von den transversalen Phononen her. Die bei kürzeren Wellenlängen ($\lambda < 1.4 \text{ \AA}$) auftretende Intensität kann nicht mit Ein-Phonon-Absorption erklärt werden. Gegen Mehrphononabsorption, deren Intensität proportional Q^4 sein sollte, spricht die geringe Q -Abhängigkeit der Meßdaten. Die gemessene Intensität könnte von den steil ansteigenden Dispersionskurven der Magnonen herrühren /43/, welche die ω - Q -Relation der gestreuten Neutronen im Bereich $50 < \hbar\omega < 65 \text{ meV}$ schneiden. Wir testen die Anwendbarkeit der Beziehung (6.1) auf die in Fig. 8 gezeigten Meßdaten, indem wir die ermittelte Frequenzverteilung $V(\omega)$ mit Angaben in der Literatur vergleichen /44, 45, 46/.

Die in Fig. 9 gezeigte Frequenzverteilung ergibt sich im wesentlichen unabhängig vom Streuwinkel und stimmt für $\hbar\omega < 40 \text{ meV}$ mit der bekannten Struktur der Gitterfrequenzverteilung von Nickel überein.

6.3 Frequenzspektrum von mikrokristallinem Nickel (entgastes Raney-Nickel)

Eine nach Raney /47/ benannte Methode /48/, mikrokristallines Nickel herzustellen, besteht darin, daß man eine fein zermahlene Aluminium-Nickel-Legierung in kochender Natronlauge zersetzt. Das gebildete Natrium- und Aluminiumhydroxyd wird ausgewaschen. Das verbleibende Nickel bildet ein schwammähnliches Gerüst, das von Mikrokristallen (50-70 Å Durchmesser) aufgebaut ist /49/. Durch Variation der Herstellungsbedingungen kann man die spezifische Wirksamkeit des Katalysators beeinflussen. Für Reaktionen in der Gasphase wird das Wasser durch Alkohol verdrängt, der Alkohol abgepumpt und der Katalysator durch Adsorption von Wasserstoff aktiviert /50/.

Im folgenden werden Neutronenstreuemessungen an einem Ra-Ni-Katalysator diskutiert, der im Institut de Recherches sur la Catalyse, Villeurbanne, hergestellt worden ist und dessen magnetische und strukturelle Eigenschaften dort eingehend untersucht worden sind /51/. Als Referenzprobe für die weiteren Experimente wurde eine 100 g Ra-Ni-Probe bei 400°C durch Evakuieren entgast, bis ein Druck von $5 \cdot 10^{-8}$ Torr erreicht war. Dadurch wurde der reversibel adsorbierte Wasserstoff entfernt. Die Streuintensität deutet darauf hin, daß die Probe noch etwas Wasserstoff enthält, der wahrscheinlich in die obersten Nickelschichten eingelagert ist. Die Wellenlängenverteilung der gestreuten Neutronen (Fig. 10 oben) sieht aus wie bei der makroskopisch-polykristallinen Nickelprobe (Fig. 8). Die mit der Beziehung (6.1) ermittelte Frequenzverteilung (Fig. 10 unten) zeigt jedoch einen größeren Frequenzanteil bei kleinem Energieübertrag $\hbar\omega < 5$ meV und bei großem Energieübertrag $\hbar\omega > 60$ meV. Dazu kann neben dem restlichen Wasserstoff der Umstand beitragen, daß die Mikrokristalle eine geringe Ausdehnung haben und das Kristallgitter auch noch gestört ist. Wenn bei $\hbar\omega > 60$ meV Gitterschwingungen von Mikrokristallen mit großer Bewegungsamplitude an der Oberfläche liegen, so werden diese durch angelagerte Protonen im Neutronenstreubild verstärkt wiedergegeben.

Vom Gesichtspunkt der Katalyse her sind diese Fragen nicht interessant, da man nur die Bewegung des reversibel adsorbierten Wasserstoffs zu kennen braucht. Im folgenden werden Meßdaten von begasten Proben besprochen, bei denen der Beitrag von der entgasten Probe subtrahiert worden ist.

6.4 Frequenzspektrum der Bewegung von Wasserstoff (Deuterium) auf Raney-Nickel

Bei der Adsorption von Wasserstoff an Nickel nimmt die Sättigungsmagnetisierung sofort um $0.6 \mu_B$ pro adsorbiertes Atom ab /51, 52/. Wir können deshalb annehmen, daß der reversibel adsorbierte Wasserstoff nicht wesentlich in das Nickelgitter eindringt. Wenn wir also die Neutronenstreuung an einer begasten Probe messen und die Streuintensität der entgasten Probe abziehen, erhalten wir Informationen über die Bewegung des Wasserstoffs auf der Katalysator-Oberfläche. Es wurden Ra-Ni-Proben mit 1,8 Liter Wasserstoff (Deuterium) beladen ($8 \cdot 10^{14}$ Wasserstoffatome pro cm^2 Nickeloberfläche). Die Flugzeitverteilung der am adsorbierten Wasserstoff gestreuten Neutronen (Fig. 11) zeigt im Bereich $1.5 \leq \lambda \leq 2$ Å die von den Gitterschwingungen bedingte Struktur. Das gebundene Wasserstoffatom folgt also der Bewegung des bindenden Nickel-Atoms. Insbesondere ist der Peak bei 1.5 Å Wellenlänge scharf ausgeprägt. Dieser entspricht Gitterschwingungen, bei denen benachbarte Nickelatome gegeneinander schwingen. Das Adatom scheint also nicht zwischen mehreren Nickelatomen gebunden zu sein, sondern hauptsächlich von einem, so daß es bevorzugt dessen Bewegung folgen kann. Die Streuintensität bei $\lambda < 1.4$ Å Wellenlänge (außerhalb des Gitterfrequenzbereichs) zeigt an, daß das Adatom mit höheren Frequenzen in der durch das Nickelatom gebildeten Potentialmulde relativ zu der Umgebung schwingt.

Die Messung an der mit Deuterium beladenen Probe (Fig. 12) bestätigt die Aufteilung der Bewegung des Adatoms in im wesentlichen zwei Anteile: die Struktur des Gitterfrequenzanteils tritt wieder (unverschoben) auf, der Schwerpunkt des hochfrequenten Anteils ist entsprechend dem H/D Massenverhältnis zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Um das deutlicher zu sehen, wurden die Flugzeitdaten wieder mit dem Streugesetz (6.1) ausgewertet. Dabei wurde auch festgestellt, daß sich $V(\omega)$ als winkelunabhängig ergibt und das Flugzeitspektrum keinen wesentlichen Mehrquantenbeitrag ($\sim Q^4$) enthält. Es zeigte sich dabei allerdings, daß die Intensität bei einem Energieübertrag

$\hbar\omega > 190 \text{ meV}$ (1520 cm^{-1}) durch den thermischen Besetzungsfaktor ($kT = 25 \text{ meV}$) so stark reduziert wird, daß man nicht sieht, ob die Frequenzverteilung der Bewegung des adsorbierten Wasserstoffatoms einen weiteren Anteil in dem 2120 cm^{-1} entsprechenden Gebiet hat, wo man eine NiH Streckschwingungsfrequenz vermuten sollte (Analog zu PtH).

Deshalb wurde eine weitere Messung mit einer stärker beladenen Ra-Ni-Probe durchgeführt (2500 Torr Liter Wasserstoff adsorbiert, 10^{15} Wasserstoffatome pro cm^2 Nickeloberfläche), bei der die Detektorsignale von den verfügbaren Detektorbänken mit Summiervverstärkern zusammengefaßt in einer Untergruppe des Flugzeitanalysators gespeichert wurden. Nach Abzug der Streuintensität von der entgasten Probe, ergibt sich die in Fig. 13 gezeigte Wellenlängenverteilung. Die Struktur der Wellenlängenverteilung bei $0.65 \leq \lambda \leq 1.4 \text{ \AA}$ ist jetzt wesentlich besser zu sehen. Die Gitterfrequenzverteilung wird - wie zu erwarten - wiedergegeben im Intervall $1.5 \leq \lambda \leq 3 \text{ \AA}$, aber bei noch größeren Wellenlängen ist die Streuintensität größer als es der Gitterfrequenzverteilung entspricht. Das sieht man deutlich nach Auswertung der Flugzeitverteilung mit Gleichung (6.1). Bei kleinem Energieübertrag steigt die Frequenzverteilung linear statt quadratisch an (Fig. 14). Daß dies nicht ein Effekt der Zusammenfassung der Daten aus dem Streuwinkelbereich $52^\circ < \theta < 122^\circ$ ist, hat eine Messung mit dieser Probe gezeigt, bei der die Signale dem Streuwinkel entsprechend getrennt gespeichert wurden. Den Hauptanteil der Frequenzverteilung der Bewegung des adsorbierten Wasserstoffs stellt der Peak bei 140 meV (1120 cm^{-1}) dar, dessen Breite (nach gaussischer Entfaltung) 56 meV beträgt. Nach Eucken /37/ wären Frequenzen der Bewegung parallel zur Oberfläche bei $50 < \hbar\omega < 70 [\text{meV}]$ zu erwarten. Wegen der großen Fläche unter dem Peak bei 140 meV kann man die Frequenzverteilung in Fig. 14 jedoch nicht in der Weise deuten, daß Bewegungen parallel zur Oberfläche nur dem niederfrequenten Teil und dem großen Peak nur Bewegungen der Adatome senkrecht zur Oberfläche zuzuordnen sind. Im Bereich $\hbar\omega > 200 \text{ meV}$ reicht die Streuintensität auch bei Zusammenfassung der Signale aller Detektorbänke nicht aus, um Aussagen über das Vorliegen höherfrequenter Wasserstoffbewegungen zu machen.

Die in Fig. 14 gezeigte Frequenzverteilung läßt die Aufteilung in einen Gitterfrequenzanteil (bis 40 meV) und einen hochfrequenten Anteil (bis 190 meV) entsprechend der Bewegung des Adatoms gegen die Oberfläche etwas fragwürdig erscheinen. Wir können die Abweichungen von dieser einfachen Aufteilung deutlich machen, indem wir in Fig. 14 den Gitterfrequenzanteil abziehen. Formal bedeutet diese Aufteilung, daß wir für den differentiellen Wirkungsquerschnitt die folgende Form annehmen:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \sigma_{\text{NiH}}}{d\omega d\Omega} &= \frac{e^{-2W}}{4\pi (N_{\text{Ni}} + N_{\text{H}})} \cdot \frac{k}{k_0} \cdot \langle n(\omega) \rangle \cdot \\ &\cdot [N_{\text{H}} \sigma_{\text{H}} \frac{\hbar}{2m_{\text{H}} \omega} \{ \langle Q_{\perp}^2 \rangle_{\partial} V_{\text{H}}^0(\omega)_{\perp} + \langle Q_{\parallel}^2 \rangle_{\partial} V_{\text{H}}^0(\omega)_{\parallel} \} \\ &+ N_{\text{H}} \sigma_{\text{H}} \frac{\hbar}{2(m_{\text{H}} + M_{\text{Ni}})} \{ \langle Q_{\parallel}^2 \rangle_{\partial} V_{\text{H Ni}}(\omega)_{\perp} + \langle Q_{\perp}^2 \rangle_{\partial} V_{\text{H Ni}}(\omega)_{\parallel} \} \\ &N_{\text{Ni}} \sigma_{\text{Ni}} \frac{\hbar Q^2}{2M_{\text{Ni}}} \cdot \frac{V_{\text{Ni}}(\omega)}{\omega}] \end{aligned} \quad (6.2)$$

In Gleichung (6.2) ist der Impulsübertrag senkrecht ($\perp$) und parallel zur Oberfläche ($\parallel$) unterschieden worden. Durch Mittelung über die Orientierungen der Mikrokristalle folgt

$$\langle Q_{\perp}^2 \rangle_{\partial} = \frac{1}{2} \int_0^{\pi} Q^2 \cdot \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = \frac{1}{3} Q^2 \quad \langle Q_{\parallel}^2 \rangle_{\partial} = \frac{2}{3} Q^2 \quad (6.3)$$

$V_H(\omega)_\perp$ und $V_H^0(\omega)_\parallel$ sollen normierte Frequenzverteilungen für die Bewegung des Protons im Potential des bindenden Ni-Atoms senkrecht bzw. parallel zur Oberfläche sein.

Die in der ersten geschweiften Klammer im Ausdruck (6.2) stehenden Terme können wir zu einer Verteilung, $Q^2 \cdot V_H^0(\omega)$, zusammenfassen, wenn wir annehmen, daß entweder $V_H^0(\omega)_\perp$ gar nicht in unserem Meßbereich liegt oder aber $V_H^0(\omega)_\perp$ und $V_H^0(\omega)_\parallel$ im gleichen Frequenzbereich liegen bzw. sich überschneiden.

Entsprechendes gilt für die Frequenzverteilung der Bewegung des H-Ni Komplexes, $V_{H-Ni}(\omega)$, durch dessen jeweilige Lage die Position des Potentialminimums bedingt ist, um welches das Adatom mit der Frequenzverteilung $V_H^0(\omega)$ schwingt. Die in den Figuren 8 bis 10 gezeigten Ergebnisse berechtigen die Näherung $V_{H-Ni}(\omega) = V_{Ni}(\omega)$, wobei $V_{Ni}(\omega)$ das mit der entgasten Ra-Ni-Probe gemessene Frequenzspektrum ist.

Die Kombinationsschwingterme, welche z.B. beim Energieübertrag $\hbar\omega = 140 \text{ meV} - 35 \text{ meV}$ Intensität erwarten lassen würden, die proportional Q^4 sein müßte, lassen wir in (6.2) weg, weil die winkelabhängig gespeicherten Meßdaten gezeigt haben, daß im fraglichen Bereich zwischen dem großen Peak bei 140 meV und dem Gitterschwingungspeak, kein wesentlicher, Q^4 proportionaler Anteil enthalten sein kann. Der Debye-Waller-Faktor e^{-2W} steht in (6.2) vor der Klammer, weil die Bewegungsamplitude des Protons nur wenig größer als die der Ni-Atome ist. (Näheres im Abschnitt 6.5). Wir setzen hier den aus dem Frequenzspektrum des Nickels ermittelten Wert ein.

Die besprochenen Vereinfachungen des differentiellen Wirkungsquerschnitts (6.2) ermöglichen es, das an der begasten Wasserstoffprobe gemessene Wellenlängenspektrum $I_{NiH}(\lambda)$ auszudrücken durch das entsprechende Spektrum von der entgasten Probe, $I_{Ni}(\lambda)$, und die zu bestimmende Frequenzverteilung $V_H^0(\omega)$, also den Anteil der Frequenzverteilung $V_H(\omega)$ des adsorbierten Wasserstoffatoms, der nicht mit den Gitterbewegungen korreliert ist.

$$I_{NiH}(\lambda) = F(\lambda, \theta) \cdot P_{NiH} \frac{e^{-2W} \langle n \rangle k}{4\pi k_o} \cdot \frac{N_H \sigma_H}{(N_{Ni} + N_H)} \cdot \frac{\hbar Q^2}{2m_H} \cdot \frac{V_H^0(\omega)}{\omega} + \frac{P_{NiH}}{P_{Ni}} \cdot \frac{N_H \sigma_H + N_{Ni} \sigma_{Ni}}{(N_H + N_{Ni}) \sigma_{Ni}} \cdot I_{Ni}(\lambda) \quad (6.4)$$

P_{NiH}, P_{Ni} = Monitorzählerrate

$F(\lambda, \theta)$ = Faktor, der die Neutronenempfindlichkeit des Analysatorsystems kennzeichnet.

$N\sigma$ = makroskopischer Wirkungsquerschnitt

Die mit der Formel (6.4) ermittelte Frequenzverteilung $V_H^0(\omega)$ ist in Fig. 15 dargestellt. Der niederfrequente Ausläufer des Peaks bei 140 meV läuft in das Gebiet der Gitterschwingungsfrequenzen hinein. Man kann diese Feststellung damit deuten, daß durch die Begasung das Gitterfrequenzspektrum geändert und Eigenschwingungen der gestörten Mikrokristalle mit großer Bewegungsamplitude der Atome an der Oberfläche in dem Neutronenstreubild stärker betont werden als bei der Messung mit der entgasten Probe. Der niederfrequente Teil von $V_H^0(\omega)$ kann aber auch kollektiven Moden im Protonensystem oder rotativen bzw. Schwingungsbewegungen physisorbierter Wasserstoffmoleküle zugeschrieben werden. Um letzteres besser feststellen zu können, sind Messungen an Proben mit hohem Wasserstoffdruck in Vorbereitung.

6.5 Auswertung der elastischen Linien von adsorbiertem Wasserstoff

Aus der Winkelabhängigkeit der Intensität der elastischen Linie berechnet man normalerweise den Debye-Waller-Faktor, wobei man die Winkelabhängigkeit der Neutronennachweiswahrscheinlichkeit durch Messungen an einer Vanadiumprobe bestimmt. Leider stellte sich bei wiederholten Messungen dieser Art heraus, daß relative Schwankungen der unter verschiedenen Winkeln gemessenen Intensität auftreten, die sich nur durch Schwankungen der Nachweiswahrscheinlichkeit der Detektorbänke erklären lassen. Die benutzten Verstärker sind zu einer Zeit gebaut worden, als es noch keine integrierten Schaltungen gab. Die beobachteten Schwankungen gaben den Ausschlag für die Umrüstung der Detektorbänke mit platzsparenden, neuen Verstärkerplatinen. Um die mit den alten Verstärkern durchgeführten Messungen möglichst unabhängig von Schwankungen der Nachweiswahrscheinlichkeit und Absorptionskorrekturen auswerten zu können, wurden die Meßdaten von der begasten ($I_{\text{H Ni}}$) und von der entgasten Probe (I_{Ni}) verglichen. Es wurden die Verhältnisse zwischen den Intensitäten gebildet und in Abhängigkeit vom Streuwinkel θ_i eine Gerade entsprechend dem folgenden Zusammenhang gefunden:

$$\ln \left[\frac{I_{\text{H Ni}}(\theta_i) - I_{\text{Ni}}(\theta_i)}{I_{\text{H Ni}}(\theta_0) - I_{\text{Ni}}(\theta_0)} \cdot \frac{I_{\text{Ni}}(\theta_0)}{I_{\text{Ni}}(\theta_i)} \right] = \frac{1}{3} [Q^2(\theta_0) - Q^2(\theta_i)] (x_{\text{H Ni}}^2 - x_{\text{Ni}}^2) \quad (6.5)$$

Für die Differenz $x_{\text{H Ni}}^2 - x_{\text{Ni}}^2 = x_{\text{H}}^2$, welche die Bewegungsamplitude des Protons im Potential des bindenden Nickelatoms kennzeichnet, wurde der Wert $x_{\text{H}}^2 = (0.04 \pm 0.02)(\text{\AA})^2$ ermittelt. Damit wird die Vorstellung bestätigt, daß das chemisorbierte Proton stark lokalisiert ist.

Die gemessene Halbwertsbreite der elastischen Linie von adsorbiertem Wasserstoff ist gleich der von der entgasten Nickelprobe (bzw. der von einer Vanadiumprobe). Eine diffusionsbedingte Verbreiterung ist nicht zu sehen (Fig. 16). Die ausgezogene Kurve in Fig. 16 ist berechnet mit der Annahme eines Streugesetzes der Form

$$S(Q, \omega) = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sin \vartheta \, d\vartheta \cdot \frac{1}{\pi} \cdot \frac{DQ^2 \sin^2 \vartheta}{\omega^2 + (DQ^2 \sin^2 \vartheta)^4} \quad (6.6)$$

und $D = 5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

Das Streugesetz (6.6) unterscheidet sich von dem für Protonen, die in drei Dimensionen diffundieren, deswegen, weil nur der Impulsübertrag parallel zur Oberfläche an die diffusive Bewegung ankoppelt (siehe Anhang). Das Streugesetz (6.6) ist mit einem Rechenprogramm auf die experimentellen Variablen (Streuwinkel und Flugzeit) umgerechnet und mit der Auflösungsfunktion gefaltet worden. Der Vergleich der in Fig. 16 gezeigten Kurven zeigt, daß die Diffusionskonstante des adsorbierten Wasserstoffs kleiner als $5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ sein muß.

Die Verwendung der Gleichung (6.6) stimmt nicht überein mit den in anderen Arbeiten durchgeführten Auswertungen der quasi-elastischen Linien von physisorbierten Molekülen. Todoreanu /53/ gibt die von ihm benutzte Formel zwar nicht explizit an, aber aus dem Kontext ist zu entnehmen, daß seine Auswertung der gemessenen Linienbreiten den für dreidimensionale Diffusion gültigen Zusammenhang $\gamma = DQ^2$ für die Breite γ der diffusionsbedingten Lorentzkurve voraussetzt. Wenn die Auflösungsfunktion des Spektrometers ebenfalls durch eine Lorentzkurve der Breite a beschrieben werden kann, ist die Breite der beobachteten quasielastischen Linie

$$b = a + DQ^2 \quad (6.7)$$

Verdan /58/ begründet und benutzt den Zusammenhang $\gamma = 2/3 DQ^2$ zwischen der diffusionsbeding-

ten Breite der Lorentzkurve und der zweidimensionalen Diffusionskonstanten. Die zu Gleichung (6.7) analoge Form zur Auswertung der Meßdaten würde damit

$$b = a + \frac{2}{3} DQ^2 \quad (6.8)$$

sein.

Die im Anhang gegebene Ableitung der Formel (6.6) setzt Diffusion auf einer unendlich ausgedehnten, ebenen Oberfläche voraus. Sie kann für die Diffusion auf Mikrokristallen mit einem Radius $R = 35 \text{ \AA}$ nur angewendet werden, wenn der Ausbreitungsradius $r = \sqrt{Dt}$ während der Beobachtungsdauer $1/a$ klein bleibt im Vergleich zu R . In unserem Falle bedeutet diese Bedingung, daß $D \ll 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$ sein muß. Unsere Berechnung der Linienbreite kann näherungsweise wiedergegeben werden durch die Formel

$$b = a + \frac{1}{2} DQ^2 \quad (6.9)$$

Durch den Zusammenhang (6.9) wird die Beobachtbarkeit einer Oberflächendiffusion bei gegebener apparativer Auflösung stärker eingeschränkt als durch die Beziehungen (6.7) bzw. (6.8).

Man kann das Ausbleiben einer beobachtbaren Linienverbreiterung mit einer schnellen Bewegung der Protonen auf der Oberfläche eines Mikrokristalls bzw. einer Pore mit dem Radius R zu erklären versuchen, anstatt auf eine sehr kleine Diffusionskonstante zu schließen. Dann würde die Bewegung des Protons einer Rotation bzw. Rotationsdiffusion eines Moleküls mit fester Schwerpunktslage entsprechen. In dem Fall enthält das Streugesetz einen ersten Term $f_0(QR) \cdot \delta(\omega)$, also eine in ω scharfe Linie. Diese Deutung schließen wir deswegen aus, weil wegen des großen Wertes QR der Formfaktor f_0 sehr klein sein müßte gegenüber den Formfaktoren vor den weiteren, eine quasi-elastische bzw. unelastische Streuung beschreibenden Termen (Sears Entwicklung /55/).

7. AUSBLICK

Die Konzeption des Spektrometers, eine effektive Nutzung der Neutronen als Sonde für die Bewegung von Molekülen durch Einsatz von vielen Kristallen und Zählrohren zu ermöglichen, hat sich bewährt. Das Verhältnis von Intensität zu Auflösung von $1.5 \cdot 10^7$ n/cm² s meV im monochromatischen Strahl ist auch ein Vergleich zu den Daten der Spektrometer am Hochflußreaktor in Grenoble gut, obwohl der Neutronenfluß des FRJ-2 für das Spektrometer SV5-C wegen des gleichzeitigen Betriebes mehrerer Spektrometer am gleichen Strahlrohr nicht optimal zur Verfügung steht. Das Meßbeispiel 'Adamantan' zeigt, daß für die Untersuchung eines aktuellen Problems die Frage des verfügbaren Neutronenflusses von untergeordneter Bedeutung ist, da mit dem Vielkristallanalysator sehr hohe Zählraten erreicht werden. Das Meßbeispiel 'Nickel und Wasserstoff' läßt Messungen mit besserer Auflösung und mehr Neutronenintensität wünschenswert erscheinen.

Im Bereich großen Energieübertrags konnte nicht eindeutig festgestellt werden, wo die Frequenzverteilung des adsorbierten Wasserstoffs endet. Bei der Untersuchung der diffusionsbedingten Verbreiterung der elastischen Linie reichte die Auflösung nicht aus, die sehr kleine Diffusionskonstante zu messen. Eine adäquate Behandlung beider Probleme konnte nicht durchgeführt werden, weil die erforderliche Variabilität des Spektrometers praktisch noch nicht erreicht ist. Die Messung großer Energieüberträge kann wegen des kalten Spektrums der Neutronen vom 10 H-Kanal nur in Energiegewinn geschehen und ist deshalb bei tiefen Probertemperaturen ohnehin schwierig. Abgesehen davon müßte für solche Messungen das Spektrometer so orientiert werden, daß bei kleinem Streuwinkel am Monochromator ein intensiver, energetisch unscharfer Neutronenstrahl zur Probe läuft. Ein Krummschlitzzhopper mit guter Zeitauflösung - der im Bau ist - wäre erforderlich für eine gute Gesamtauflösung des Spektrometers bei großem Energieübertrag. Für die Messung des Linienprofils der elastischen Linie müßte der Vielkristallanalysator bei kontinuierlichem Durchfahren der Monochromatorenergie im Bereich großer Streuwinkel eingesetzt werden (Abschnitt 2.4). Die dazu erforderlichen Einrichtungen werden vorbereitet.

Die am Spektrometer SV5-C zur Verfügung stehende Meßzeit konnte bisher nur unzureichend genutzt werden. Ein Grund dafür liegt in der Fehlerhäufigkeit beim Betrieb, der aus alten Geräten zusammengestellten Elektronik. Die Umstellung auf einen Prozeßrechner ist im Gange. Ein weiteres Hindernis stellten bei Untersuchungen, die tiefe Temperaturen mit geringem Temperaturgradienten an der Probe verlangten, Mängel am Probenkryostaten dar. Es ist beabsichtigt, nach Fertigstellung der Umbauarbeiten mit Untersuchungen der Molekülbewegung in adsorbierten Schichten fortzufahren. Das zweite Anwendungsgebiet des Spektrometers werden Untersuchungen an flüssigen Kristallen sein.

Danksagungen

Herrn Prof. H. Stiller möchte ich für die Unterstützung des Vorhabens danken, das frühere Flugzeit-spektrometer SV5 durch das vielseitigere und umfangreichere Neutronenspektrometer SV5-C zu ersetzen.

Herr E. Hanning hat sich als zuständiger Ingenieur der GEKW des IFF sehr um den Aufbau der auf Luftkissenfüßen beweglichen Zählrohr- und Probenabschirmung verdient gemacht.

Herrn H. Spitzer möchte ich für seine Arbeit als stellvertretender Experimentator danken. An der Durchführung und Auswertung von Messungen war Dr. H.M. Conrad in dankenswerter Weise beteiligt.

Literaturverzeichnis

1. G. Bauer, G. Joswig, J. Schelten, W. Schmatz, *Kerntechnik* 14, 9 (1972)
2. R. Stockmeyer, F. Hoßfeld, A. Axmann, JÜL-588-FN (1969)
3. International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. II, Kynoch Press (1959)
4. V.N. Faddeyera and N.M. Terent'ev, *Mathematical Tables*, Pergamon Press (1961)
5. R. Stockmeyer, JÜL-724-FF (1971)
6. R. Stockmeyer, *Nukleonik* 5, 121 (1963)
7. R. Stockmeyer, JÜL-719-FF (1970)
8. H. Hahn, W. Biem, *phys. stat. sol.* 3, 1911 (1963)
9. W. Biem, *phys. stat. sol.* 3, 1927 (1963)
10. R. Stockmeyer, Diss. TH Aachen (1967)
11. W. Nowacki, *Helv. Chim. Acta* 28, 1233 (1945)
12. G. Giacometti and G. Illuminati, *Gazz. Chim. Ital.* 75, 246 (1945)
13. J. Donohue and S.H. Goodman, *Acta Cryst.* 22, 352 (1967)
14. C.E. Nordman and D.L. Schmitkons, *Acta Cryst.* 18, 764 (1965)
15. R. Stockmeyer and H. Stiller, *phys. stat. sol.* 27, 269 (1968)
16. S.-S. Chang and E.F. Westrum, *J. Phys. Chem.* 64, 1547 (1960)
17. H.A. Resing, *Molec. Cryst. and Liq. Cryst.* 9, 101 (1969)
18. Poe-Ju Wu, L. Hsu, and David A. Dows, *J. Chem. Phys.* 54, 2715 (1971)
19. R. Stockmeyer and H.H. Stiller, *phys. stat. sol.* 19, 781 (1967)
20. C. Brot et M. Renaud, *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.* 95, 183 (1972)
21. P. Bladon, N.C. Lockhart and J.N. Sherwood, *Molec. Phys.* 20, 577 (1971)
22. R. Stockmeyer, *Discuss. Farad. Soc.* 48, 156 (1969)
23. C. Brot, *Chem. Phys. Lett.* 3, 319 (1969)
24. K.H. Michele, *J. Chem. Phys.* 58, 1143 (1973)
25. R.L. Augustine, *Catalytic Hydrogenation* (1965), Marcel Dekker, New York
26. C. Wagner, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen* 3, (1973)
27. H. Metiu and E. Ruckenstein, *J. Coll. Int. Science* 46, 394 (1974)
28. H. Pfeiffer in: *NMR, Grundlagen und Fortschritte*, Band 7, 53 (1972), Springer-Verlag
29. C.L. Gardner and E.J. Casey, *Catalysis Reviews* 9, 1 (1974)
30. M. Primet, J.M. Basset, M.V. Mathieu, and M. Prettre, *J. of Catalysis* 28, 368 (1973)
31. M. Primet, J.M. Basset, and M.V. Mathieu, *J. Chem. Soc., Faraday Transact. I*, 70, 293 (1974)
32. T. Delchar and F.C. Tompkins, *Surf. Science* 8, 165 (1967)
33. J.E. Demuth and T.N. Rhodin, *Surf. Science* 45, 249 (1974)
34. K. Christman, O. Schober, G. Ertl and M. Neumann, *J. Chem. Phys.* 60, 4528 (1974)
35. D. Deloche, Diss. Univ. Grenoble (1973)
36. R. Wortman, R. Gomer and R. Lunday, *J. Chem. Phys.* 27, 1099 (1957)
37. A. Eucken, *Naturwiss.* 3, 74 (1949)
38. W. Brenig, K. Schönhammer, *Z. Phys.* 267, 201 (1974); J.R. Smith, S.C. Ying and W. Kohn, *Phys. Rev. Letters* 30, 610 (1973); J.W. Gadzuk, *Surf. Science* 43, 44 (1974). Die ältere Literatur ist in den angegebenen Arbeiten zitiert.
39. D.J.M. Fassaert, H. Verbeek and A. van der Avoird, *Surf. Science* 29, 501 (1972)
40. V.F. Turchin, *Slow neutrons*, Sivan Press, Jerusalem (1965)
41. K. Mika, *phys. stat. sol.* 21, 279 (1967)
42. N. Breuer, Report JÜL-1035-FF (1973)
43. R.J. Birgenau, J. Cordes, G. Dolling, and A.D.B. Woods, *Phys. Rev.* 136A, 1359 (1964)
44. B. Mozer, K. Otnes and H. Palevsky, *Phys. Chem. Solids, Suppl.* 1, 63
45. B.I. Gorbacher, *Ukr. Fiz. Zh. (USSR)* 18, 558 (1973)
46. N.A. Tschernoplekov in: *Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids*, IAEA Wien (1962), Seite 159
47. M. Raney, A.P. 156, 3587 (1924)
48. O. Schmidt, D.R.P. 408, 811 (1923)
49. J.J. Macnab and R.B. Anderson, *J. of Catalysis* 29, 338 (1973) und eine Reihe früherer Arbeiten dieser Gruppe in der gleichen Zeitschrift.
50. J.S. Pizey, *Synthetic Reagents Vol. 2*, John Wiley and Sons, New York (1974)
51. P. Fouilloux, G.A. Martin, A.J. Renouprez, B. Moraweck, B. Imelik and M. Prettre, *J. of Catalysis* 25, 212 (1972)
52. G.A. Martin, Ph. de Mongolfier et B. Imelik *Surf. Science* 36, 675 (1973)
53. S. Todoreanu, *Nuovo Cimento Suppl.* 5, 543 (1967)
54. G. Verdan, *Helv. Phys. Acta* 41, 533 (1968)
55. V.F. Sears, *Can. J. Phys.* 45, 237 (1967)

Figuren

Fig. 1: Schema zur Konzeption des Neutronenspektrometers SV5-C

Fig. 2:

M	=	Monochromator
B	=	Betonabschirmung des Neutronenleiters
C	=	Chopper (rotierender Kollimator)
D	=	Pilot Kristall; in einer der drei Ausnehmungen der Probenabschirmung, die für den Einbau eines Choppers je nach Stellung des Spektrometers vorgesehen sind.
A	=	Probenabschirmung mit evakuierten Strahlkanälen
K	=	Kryostat
P	=	Probenhalterohr
H	=	Vorrichtung zum vertikalen Verschieben des Probenhalterohres
E	=	Einfüllsystem für gasförmige Proben
V	=	Vakuumpumpen für Neutronenflugraum, Kryostaten und Chopper-Gehäuse
Z	=	Zählrohrabschirmung; auf Luftkissenfüßen beweglicher Wassertank, der den Neutronenflugraum umschließt
U	=	Elektronikhaus

Fig. 3: Photo von SV5-C

Fig. 4: Schematische Darstellung der Flugzeitmethode

Fig. 5: Schematische Darstellung weiterer Betriebsweisen des Spektrometers

A	=	Analysatorkristall	P	=	Probe
D	=	Detektor	R	=	Reaktorkern
Cd	=	Cadmium-Schirm	U	=	Umlenkkristall
M	=	Monochromatorkristall			

Fig. 6: Temperaturabhängigkeit der quasielastischen Streuintensität von Neutronen an Adamantan. Das logarithmische Intensitätsverhältnis für die Streuwinkel $\theta_1=67^\circ$ und $\theta_2=98^\circ$ ist aufgetragen über der Temperatur, wobei die Bezugstemperatur $T_0=124^\circ\text{K}$ gewählt wurde.

Fig. 7: Durch Rotationsdiffusion bedingte Abnahme der integrierten quasielastischen Streuintensität
 Kurve 1: Von den Meßpunkten in Fig. 6 zu $\theta_1=67^\circ$ ist der Phononenbeitrag $1/3 Q_1^2 (X^2(T) - X^2(T_0))$ abgezogen und durch die so erhaltenen Punkte eine Kurve gezogen. Diese sollte von der Form $v(T) = -\ln[1 - 0.42 \{1 - (1 - \phi(y(T))) \exp y^2\}]$ sein, wobei der Verlauf von $y(T)$ zwischen den Randwerten noch zu bestimmen ist.

Fig. 7: Kurve 2: $v(T)$ berechnet mit dem Ansatz $y=68162 \cdot \exp(-3112/T)$.
 Kurve 3: $v(T)$ berechnet mit dem Ansatz $y=14732 (1-195/T) \exp(-2236/T)$.

Fig. 8: Wellenlängenverteilung der an reinem, polykristallinem Nickel gestreuten Neutronen.

Fig. 9: Frequenzverteilung von reinem Nickel

Fig. 10: Oben: Wellenlängenverteilung der an entgastem Raney-Nickel gestreuten Neutronen.
 Unten: Frequenzverteilung von entgastem Raney-Nickel.

Fig. 11: Wellenlängenverteilung der an adsorbiertem Wasserstoff gestreuten Neutronen.

Fig. 12: Wellenlängenverteilung der an adsorbiertem Deuterium gestreuten Neutronen.

Fig. 13: Wellenlängenverteilung von Neutronen, die an 2500 Torr Liter Wasserstoff (adsorbiert auf 100 g Ra-Ni) gestreut worden sind.

Fig. 14: Frequenzverteilung der Bewegung von adsorbiertem Wasserstoff, $V_H(\omega)$.

Fig. 15: Frequenzverteilung $V_H^O(\omega)$ derjenigen Bewegungen des adsorbierten Wasserstoffs (2500 Torr Liter), die nicht mit den Ni-Gitterbewegungen korreliert sind.

Fig. 16:

● — — ● — — ●	Gemessene Auflösungsfunktion
○ — — ○ — — ○	Streuintensität von adsorbiertem Wasserstoff
—————	Berechnetes Linienprofil für eine Oberflächen-diffusionskonstante $D=5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

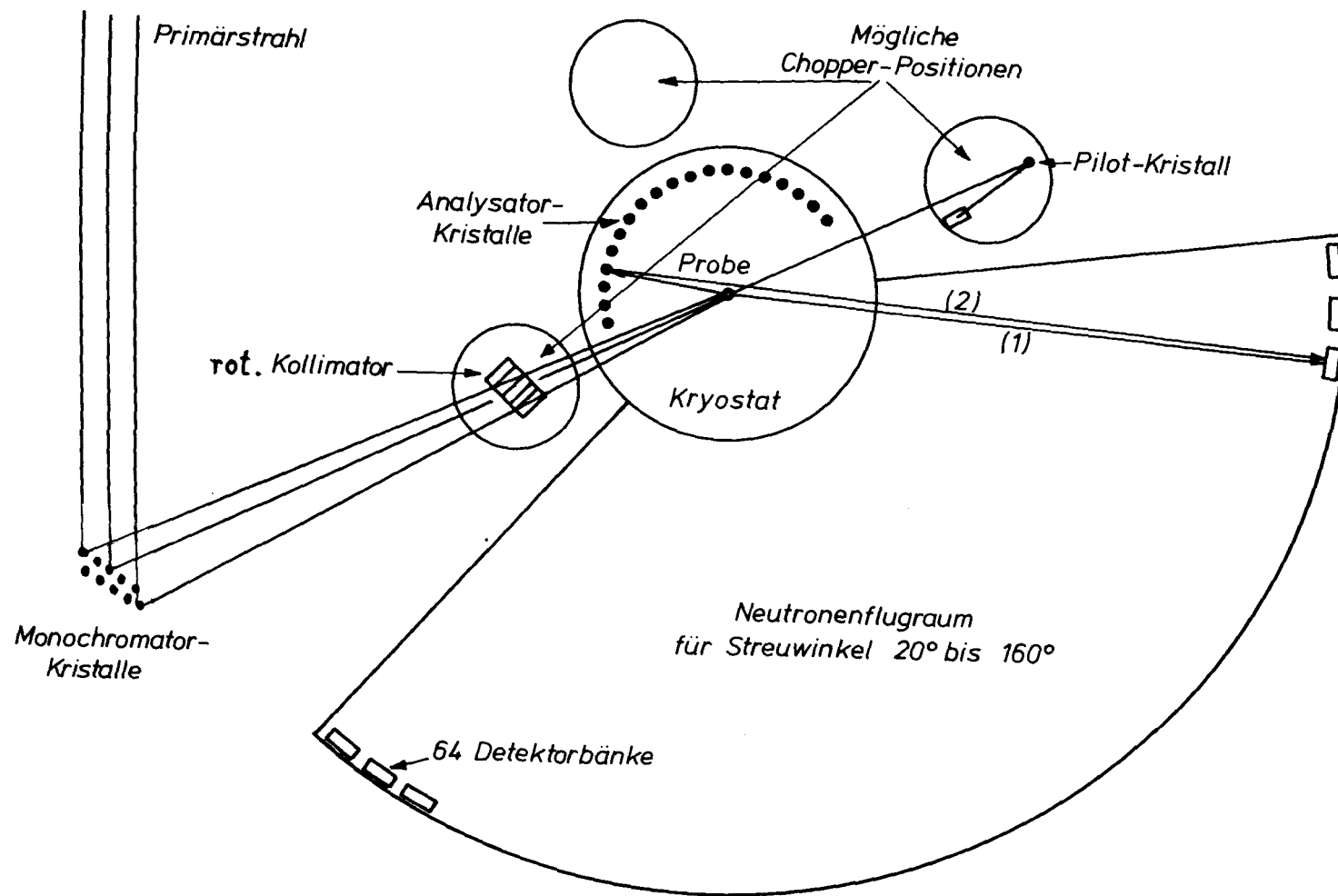
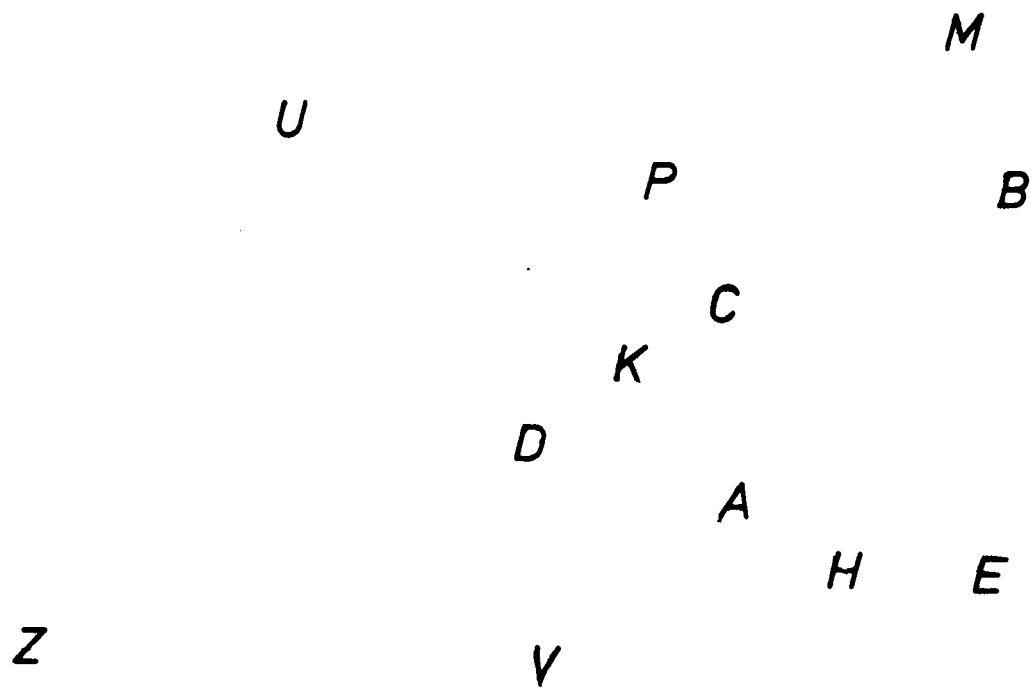
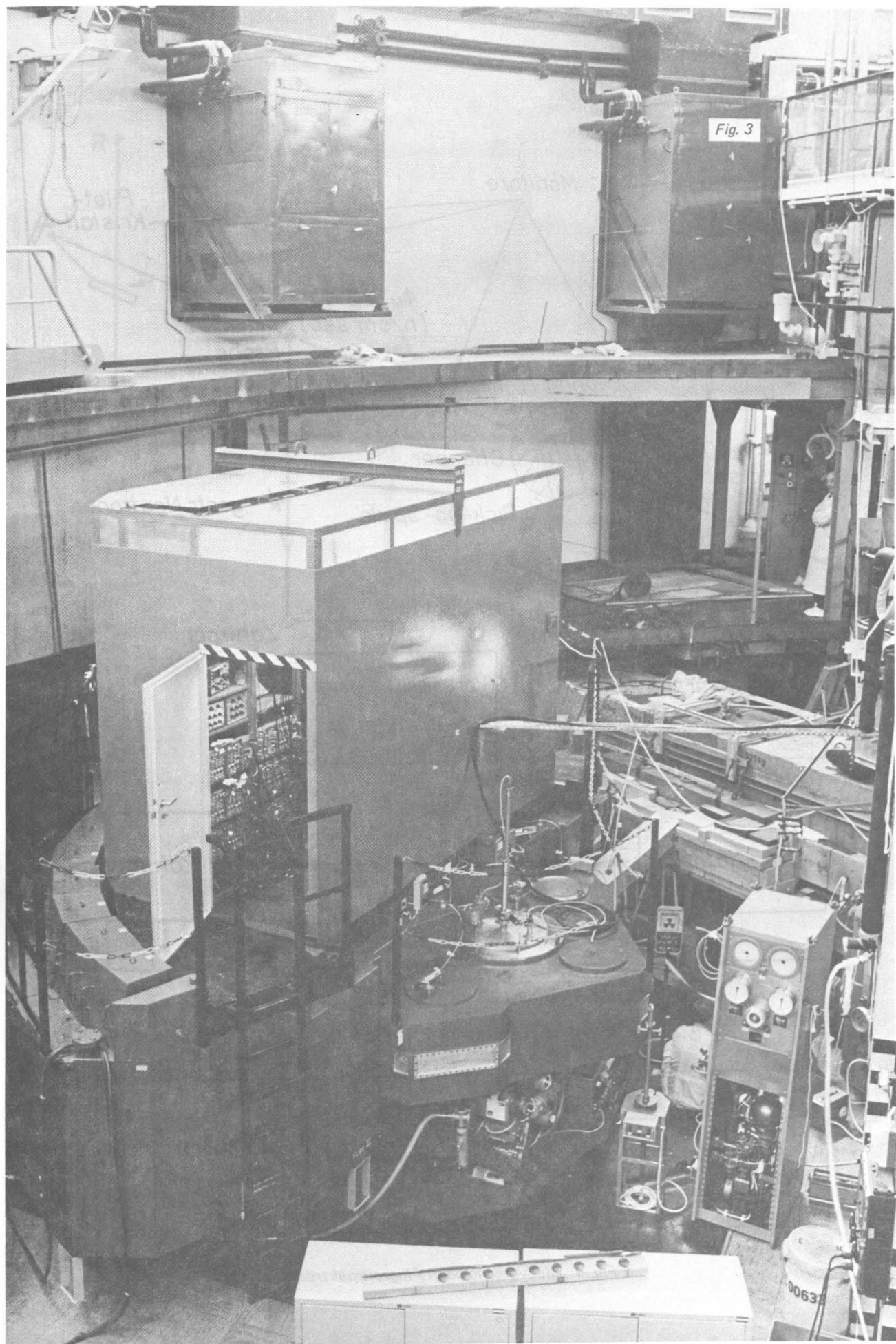


Fig. 1: Schema zur Konzeption des Neutronenspektrometers SV5-C
 (1) Strahlengang bei Flugzeitanalyse (2) Strahlengang bei Energieanalyse mit Kristallen

Fig. 2: Neutronenspektrometer SV 5-C





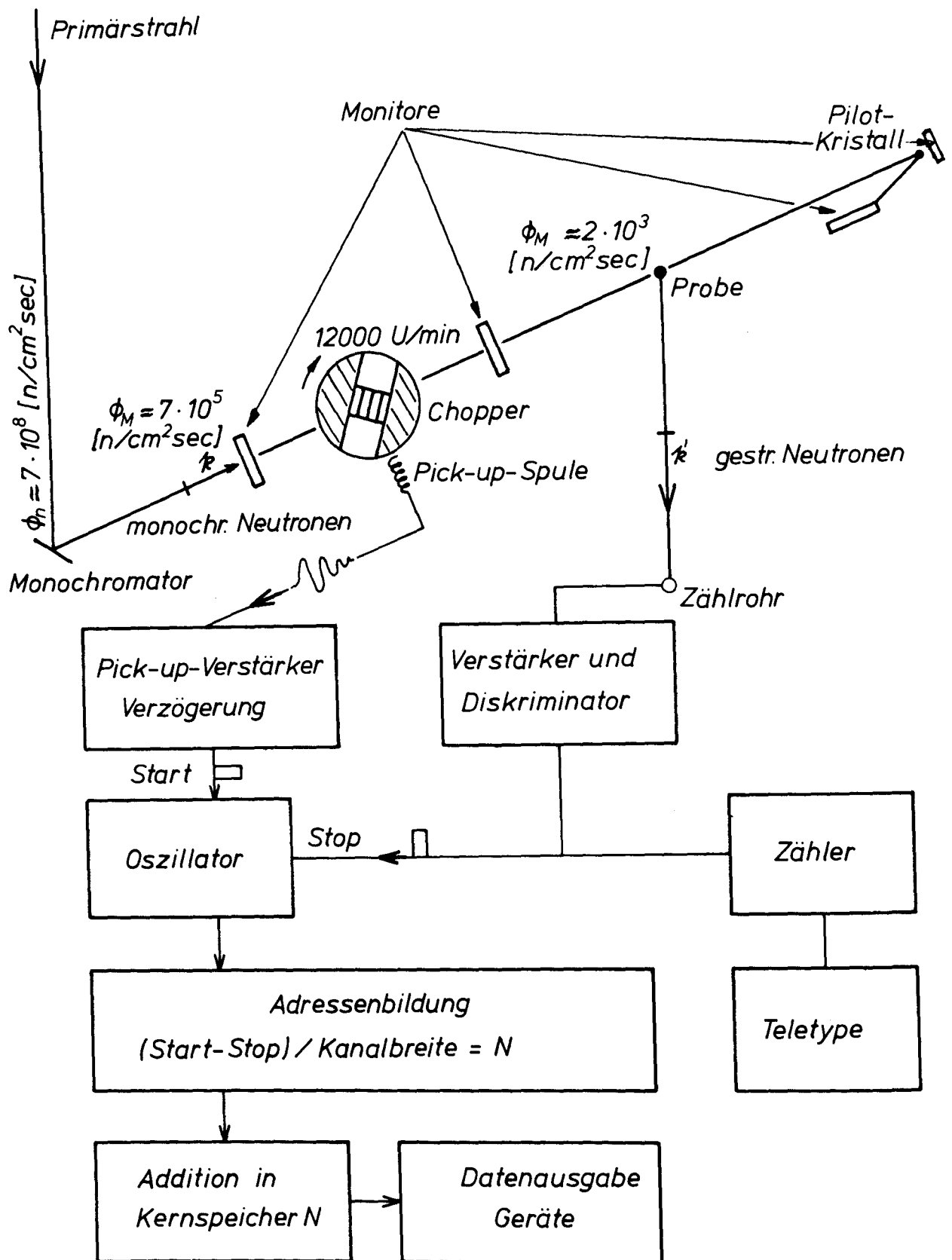
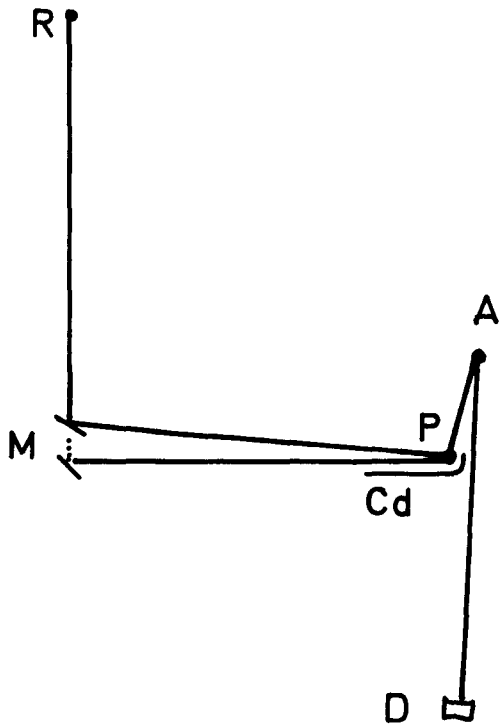
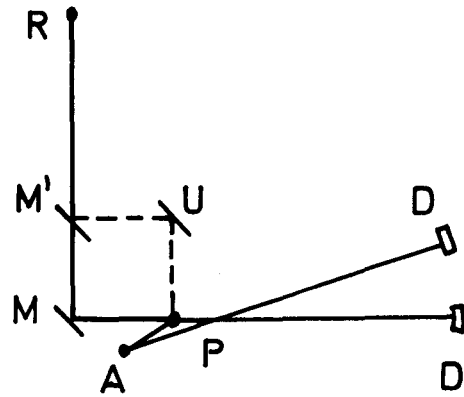


Fig. 4: Meßvorgang beim Flugzeitspektrometer

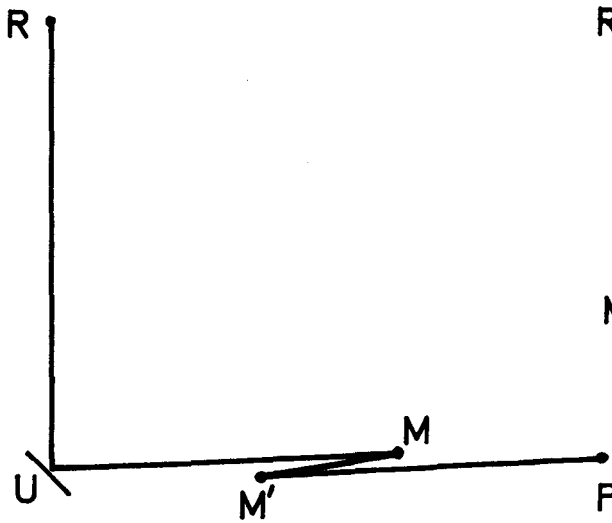
a.)



b.)



c.)



d.)

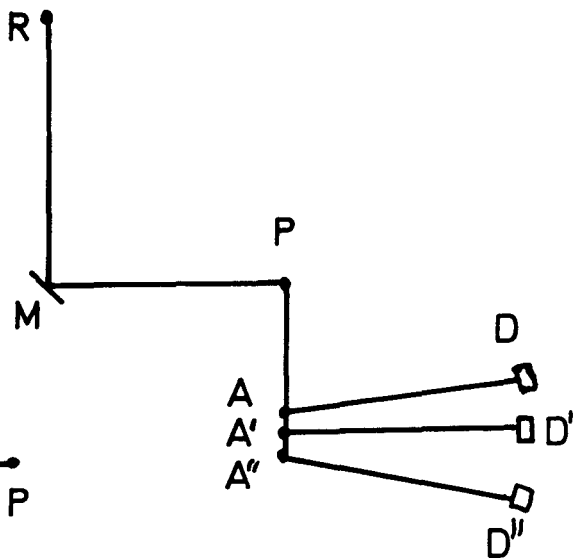
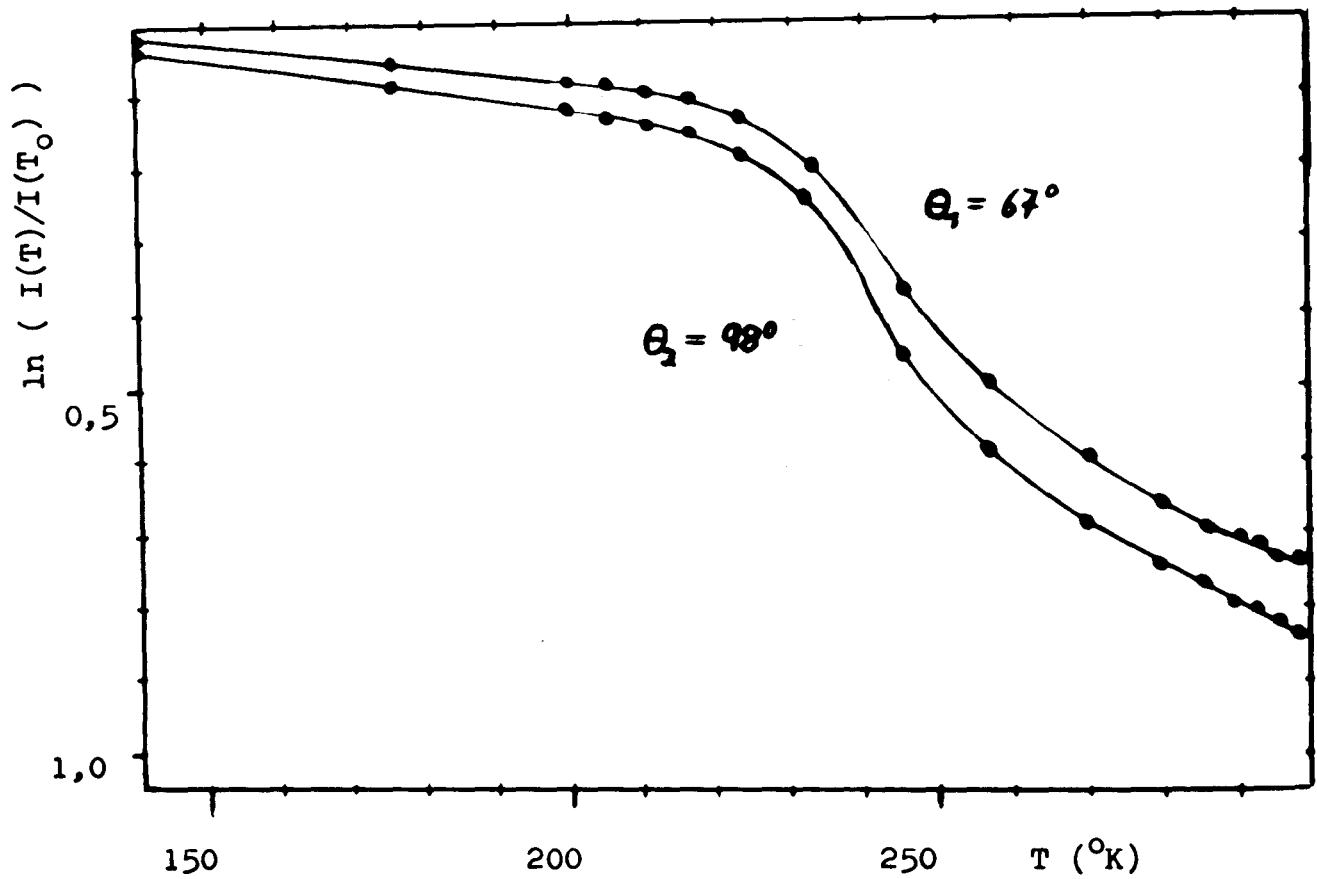


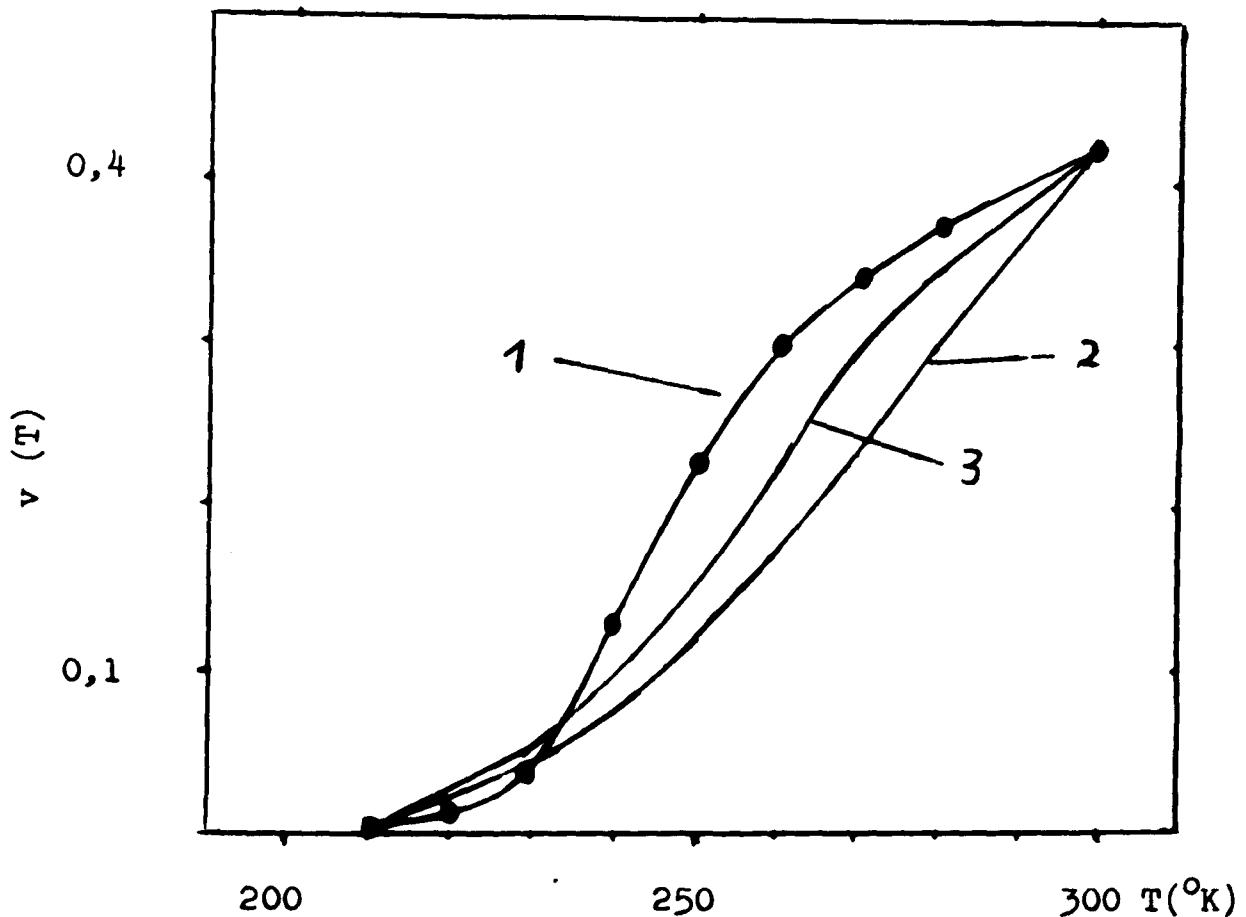
Fig. 5



Abnahme der integrierten, quasielastischen Streuintensität
bei zunehmender Reorientierungsrate der Adamantanmoleküle.

$$T_0 = 124 \text{ } ^\circ\text{K}$$

Fig. 6



Vergleich des gemessenen, durch Reorientierung der Moleküle bedingten Abfalles der Streuintensität mit Modellen für die Temperaturabhängigkeit der Reorientierungsrate.

Kurve 1: Von den Meßpunkten in Fig. 6, $\theta_1 = 67^\circ$, ist der Anteil $\frac{1}{3} Q^2 (x^2(T) - x^2(T_0))$ abgezogen und durch die so erhaltenen Punkte eine Kurve gelegt, die von der Form $v(T) = -\ln[1 - 0.42 \{ 1 - (1 - \phi(y(T)) \exp. y^2 \}]$ sein sollte

Kurve 2: $v(T)$ mit $y = 68162 \cdot \exp. (-3112/T)$

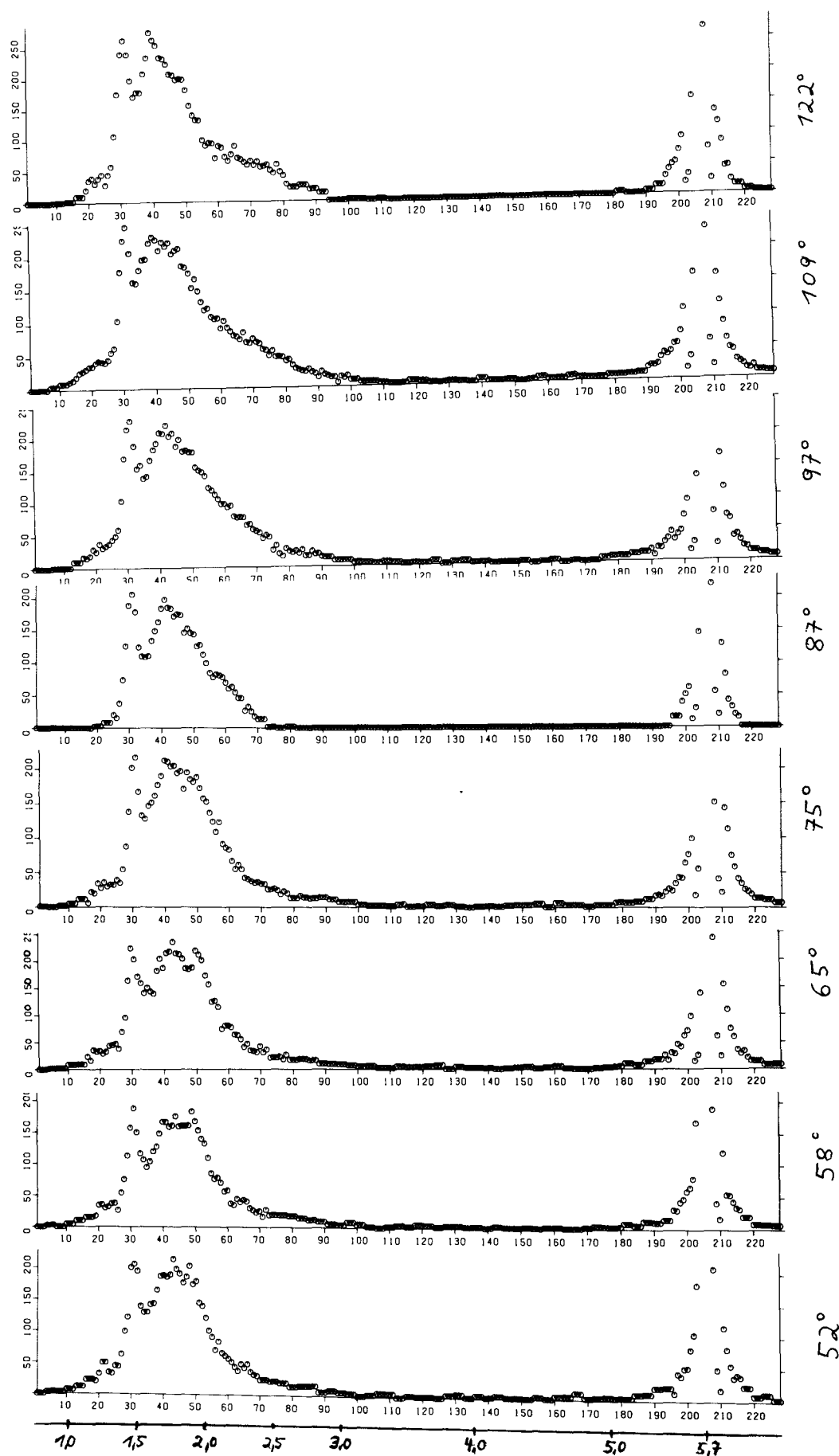
Kurve 3: $v(T)$ mit $y = 14732 (1 - \frac{195}{T}) \exp. (-2236/T)$

Fig. 7

Flugzeitspektren von reinem, polykristallinem Nickel

Fig. 8

Intensität der gestreuten Neutronen (Impulse pro 18 μ sec Kanal und 10⁷ Monitorpulse)



Streuwinkel $\theta =$

$V(\omega)$ aus Flugzeitspektren an Nickel
 Frequenzdichte pro Energieintervall $(\text{meV})^{-1}$

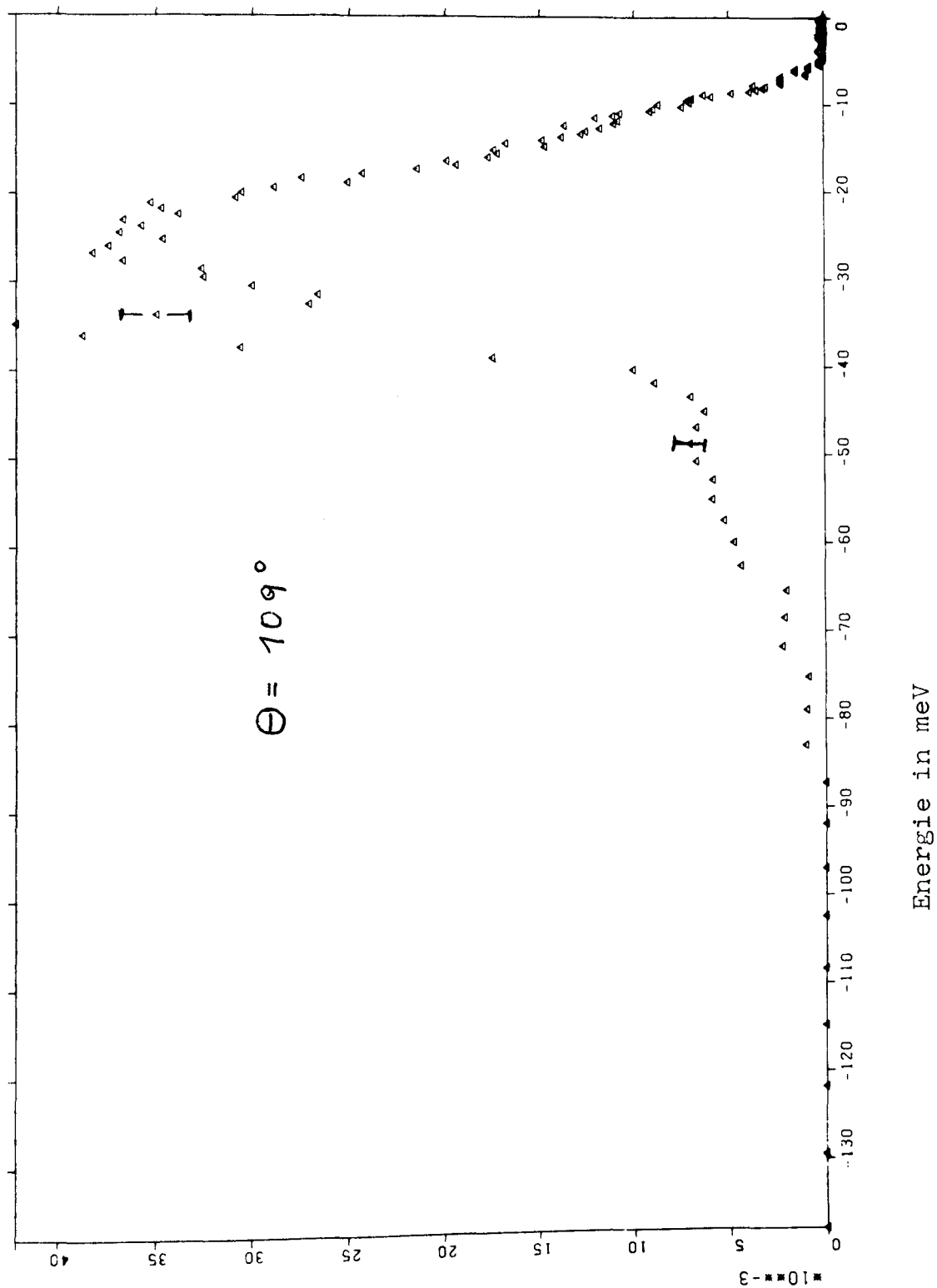
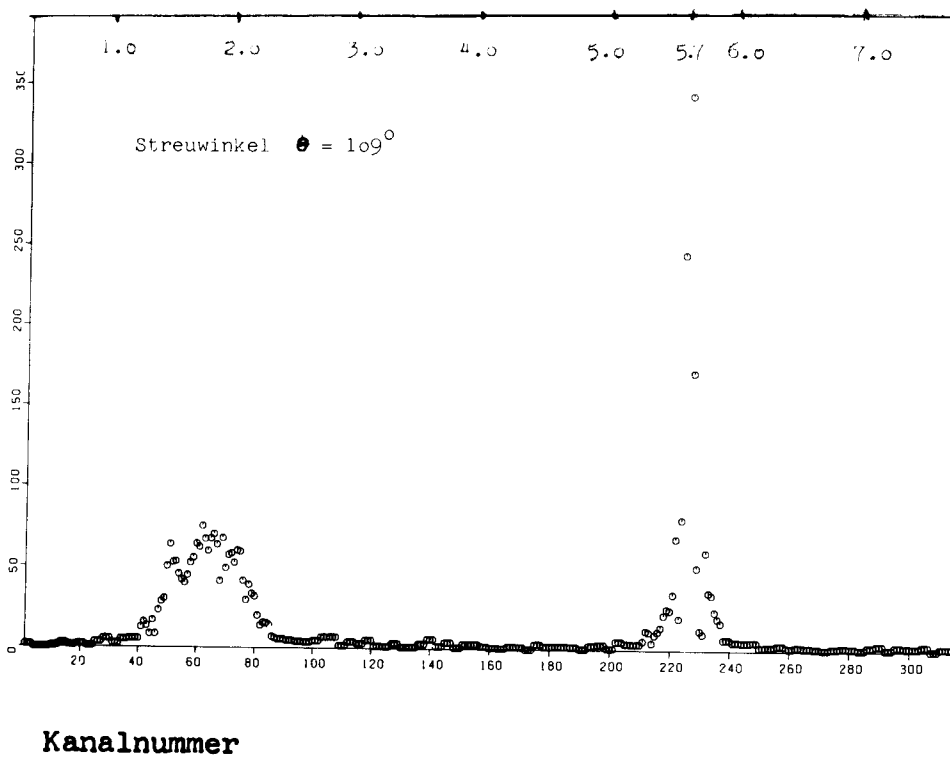


Fig. 9

Wellenlängenverteilung der an entgastem Ra-Ni gestreuten Neutronen

Anzahl der gestreuten Neutronen pro 18 μ sec
Kanal und 10⁷ Monitorpulse

Wellenlänge in ($\text{\AA}$)



Frequenzverteilung von entgastem Ra-Ni

Frequenzdichte (meV)⁻¹

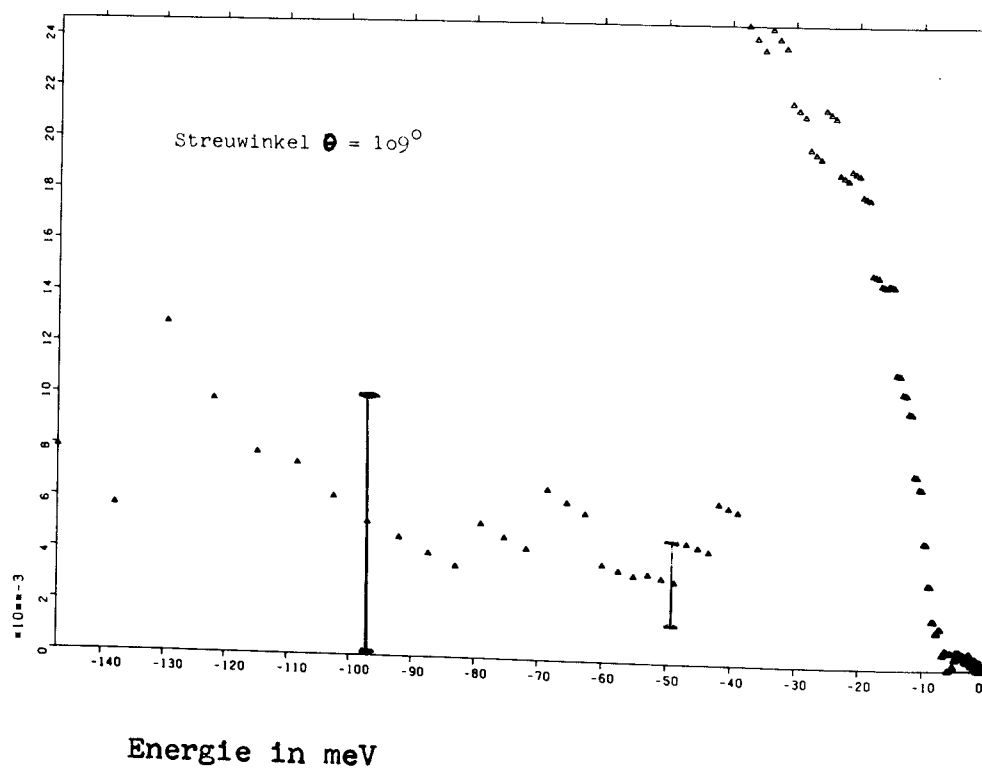


Fig. 10

Wellenlängenverteilung der an adsorbiertem Wasserstoff gestreuten Neutronen

Wellenlänge der gestreuten Neutronen ($\text{\AA}^0$)

Intensität der gestreuten Neutronen (Impulse pro $18 \mu\text{sec}$ Kanal und 10^7 Monitorpulse)

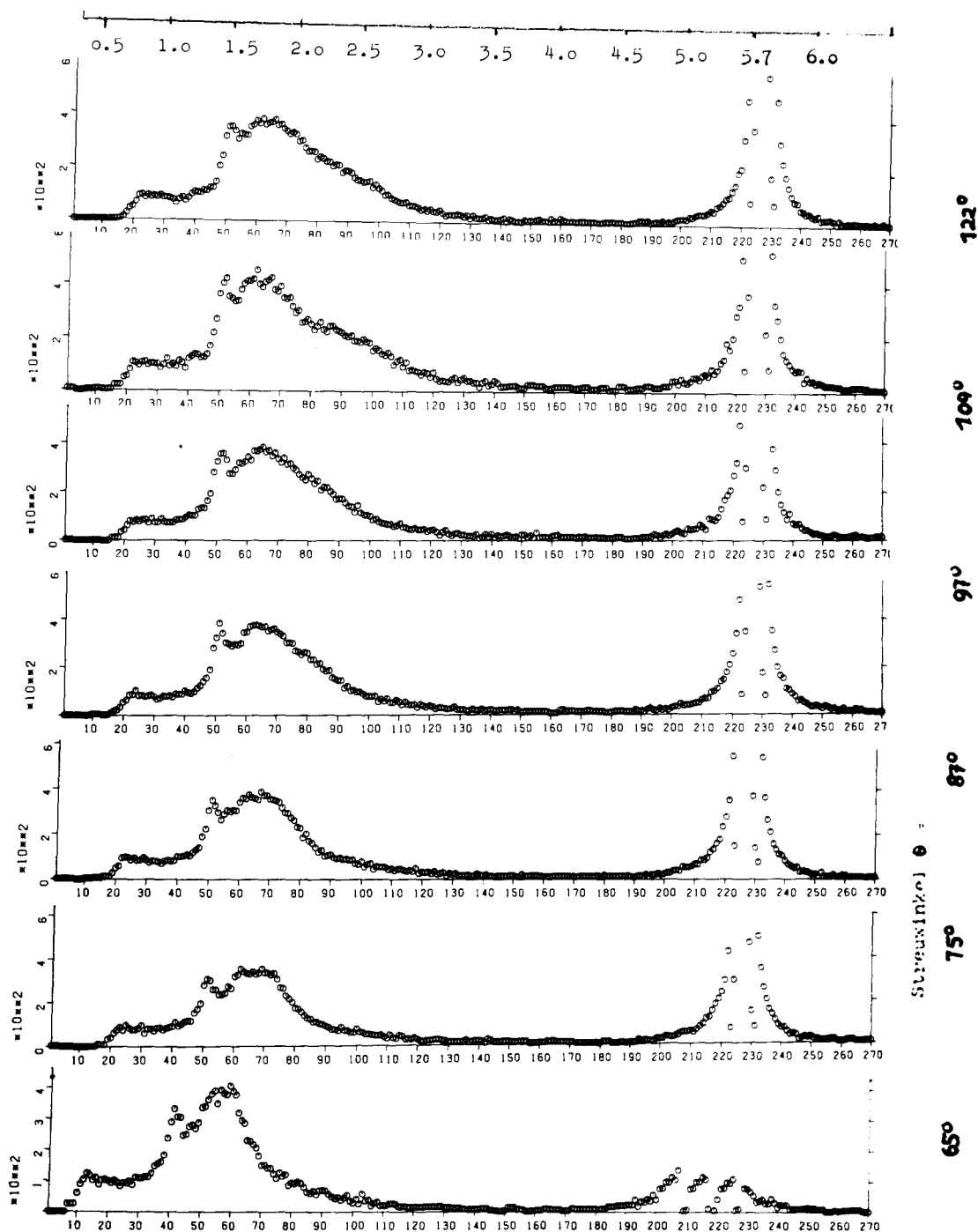
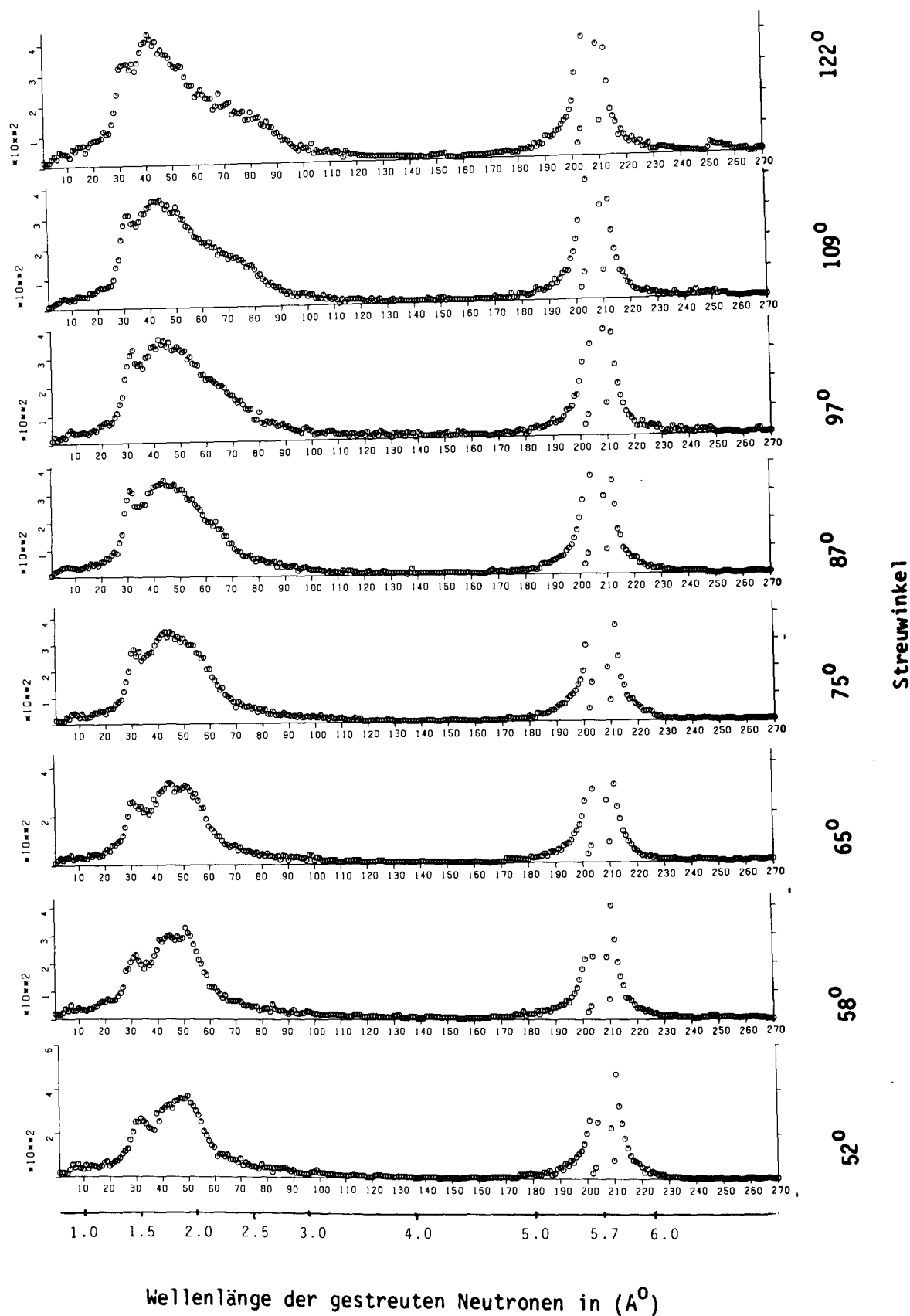


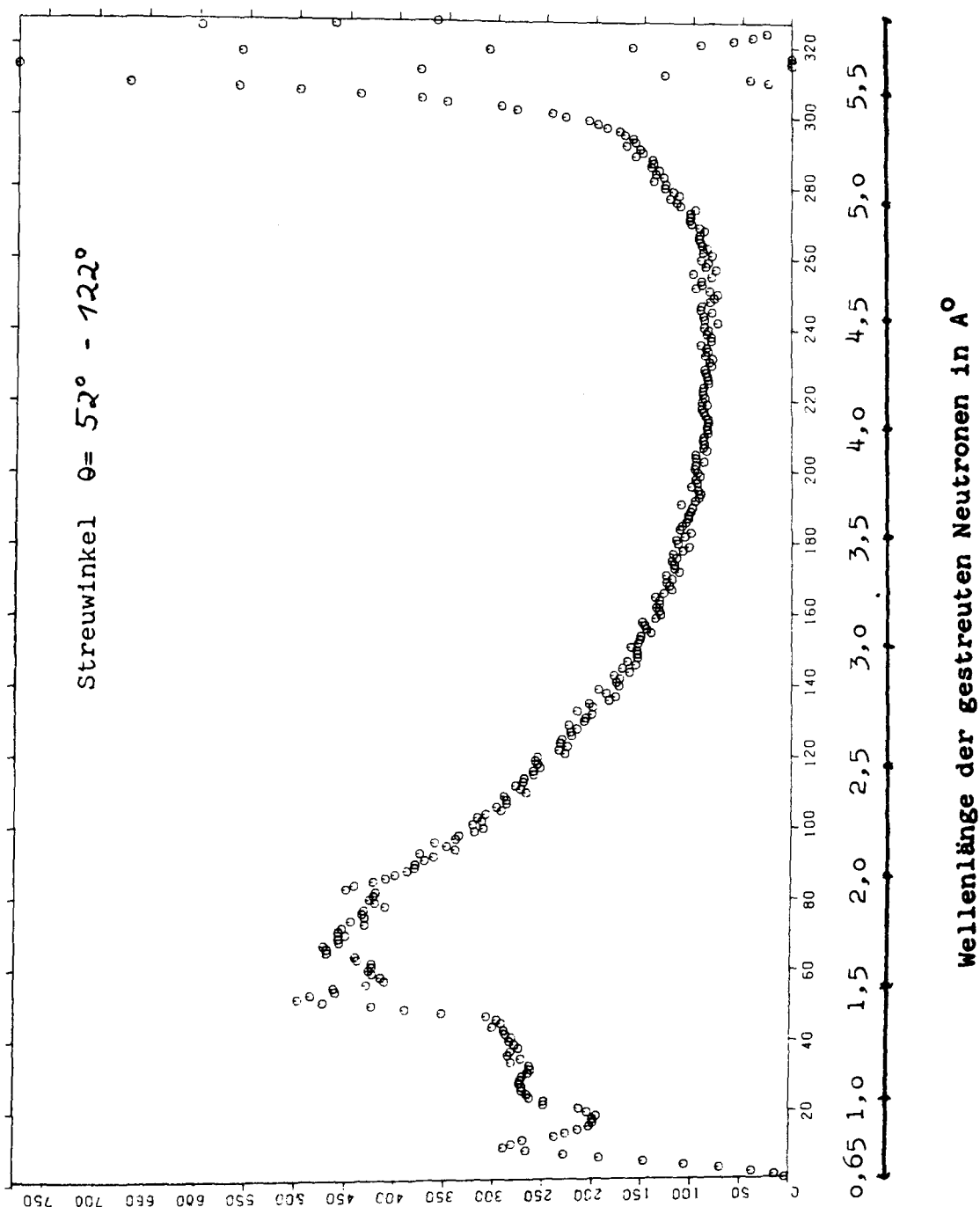
Fig. 11

Wellenlängenverteilung der an adsorbiertem Deuterium gestreuten Neutronen

Intensität der gestreuten Neutronen (Impulse pro $18 \mu\text{sec}$ Kanal und 10^7 Monitorpulse)



Normierte Streuintensität bei 12 μ sec Kanalbreite



Wellenlängenverteilung von Neutronen, die an 2500 Torr Liter Wasserstoff (adsorbiert auf 100 g Raney-Nickel) gestreut worden sind.

Fig. 13

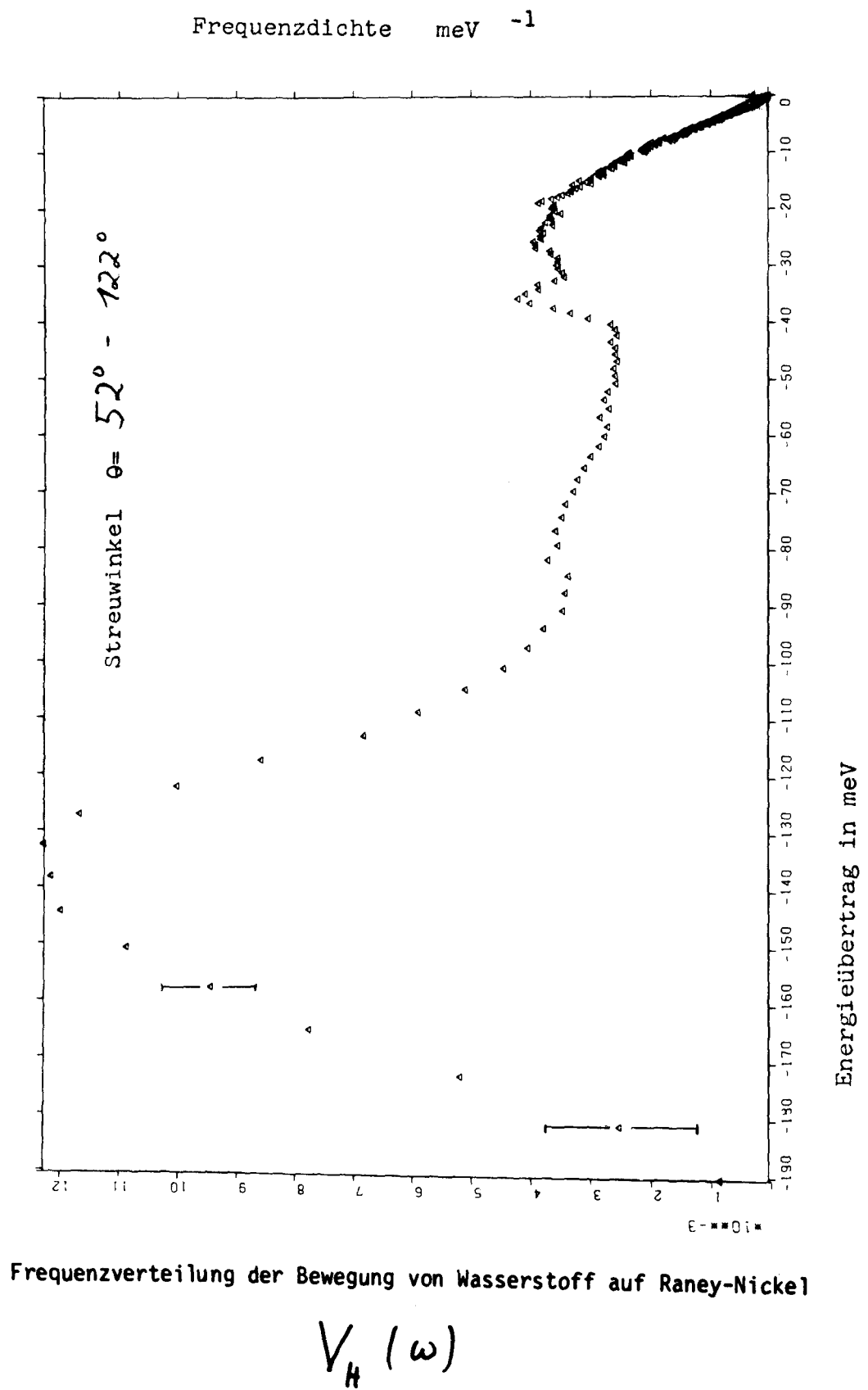
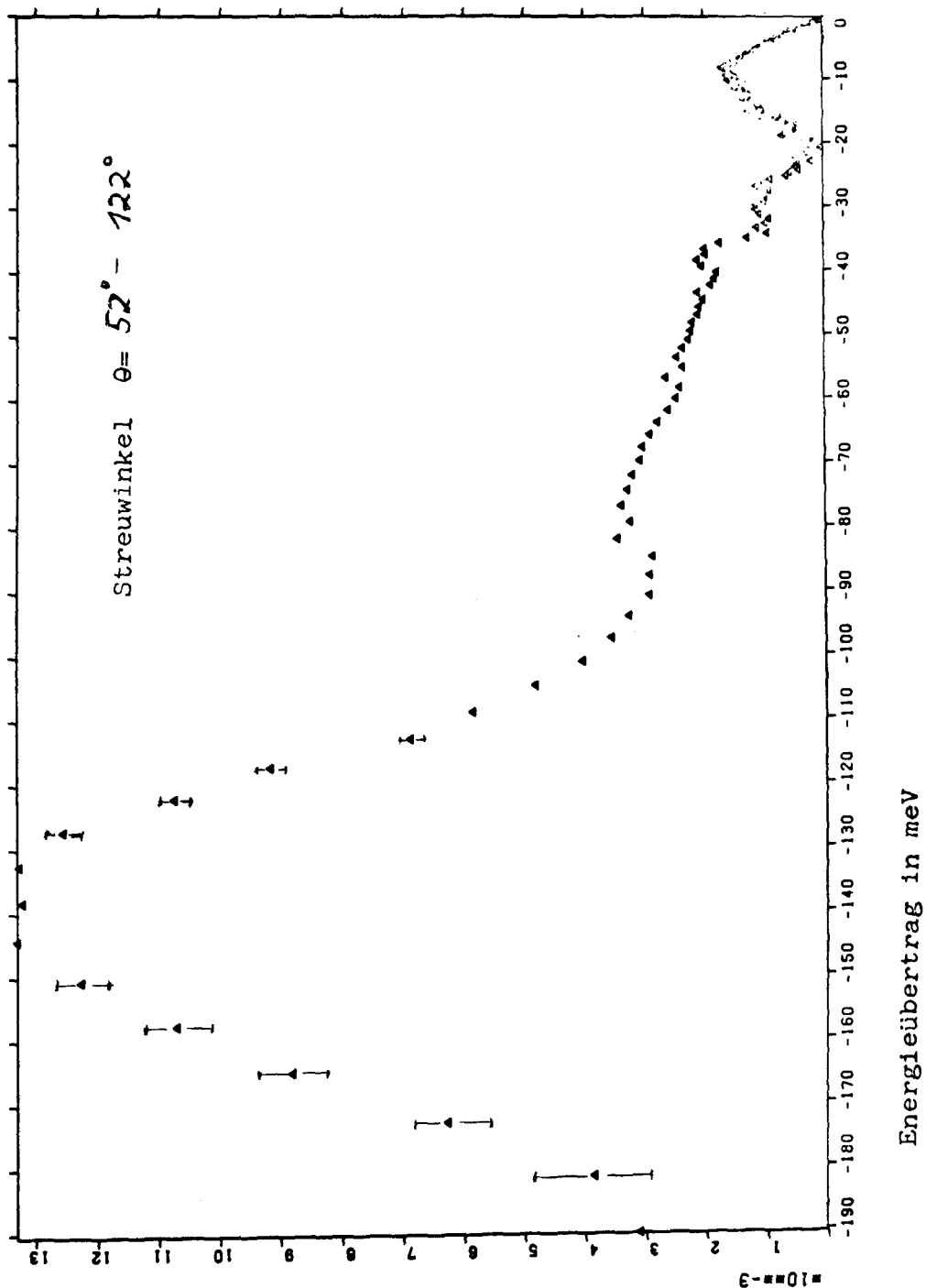


Fig. 14

Frequenzdichte meV^{-1}



Frequenzverteilung $V_H^0(\omega)$ derjenigen Bewegungskomponente des adsorbierten Wasserstoffes, die nicht mit den Nickel-Gitterbewegungen korreliert ist.

Fig. 15

- Berechnetes Linienprofil mit $D=5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$
- ○ ○ Elastische Streuintensität von adsorbiertem Wasserstoff
- ● ● Gemessene Auflösungsfunktion

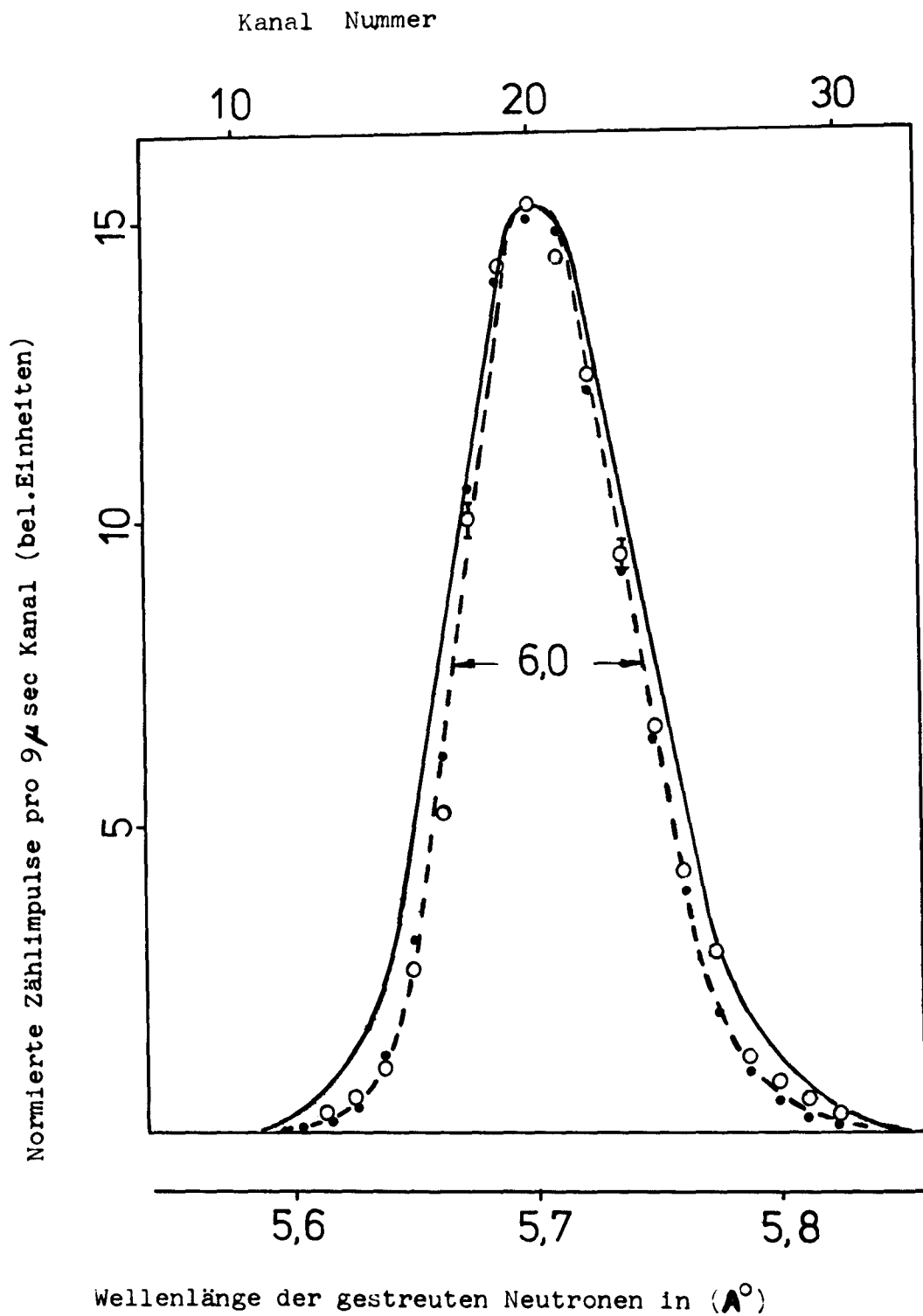
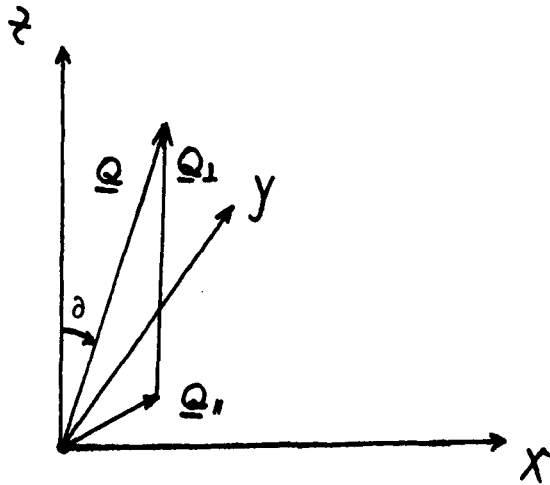


Fig. 16

Anhang:

Oberflächendiffusion und Neutronenstreuung

Es soll das Streugesetz für ein inkohärent streuendes Proton abgeleitet werden, das an eine Oberfläche gebunden ist und entlang dieser diffundieren kann.



Für die Berechnung des Streugesetzes

$$S(\underline{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int e^{i\omega t} d\omega \int e^{i \underline{Q} \cdot \underline{r}} \tilde{g}(\underline{r}, t) d\underline{r}$$

das von dem Winkel ϑ zwischen der Richtung des Impulsübertrages, $\underline{Q}$, und der Richtung der Oberflächennormalen, $\underline{z}$, abhängt, benutzen wir einen klassischen Ansatz für die Selbstkorrelationsfunktion.

$$\tilde{g}(\underline{r}, t) = e^{-2W(\vartheta)} \cdot g(x, y, t) \cdot \delta(z)$$

$$2W(\vartheta) = Q_{\perp}^2 \langle z^2 \rangle + Q_{\parallel}^2 \{ \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle \}$$

Der Debye-Waller Faktor hängt vom Winkel ϑ ab, weil die Amplitude einer Schwingung senkrecht zur Oberfläche, $\langle z^2 \rangle$, kleiner sein wird als Schwingungsamplituden parallel zur Oberfläche. Die Selbstkorrelationsfunktion für die Bewegung senkrecht zur Oberfläche ist in harmonischer Näherung eine Gaußfunktion, deren Fouriertransformation im unelastischen Teil des Streugesetzes einen Beitrag

$$\frac{\hbar Q^2}{2m} \cdot \frac{\delta(\omega - \omega_{\perp})}{\omega} \left(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1 \right)^{-1}$$

liefert.

$\omega_{\perp}$ = Schwingungsfrequenz senkrecht zur Oberfläche.

m = Protonenmasse $k_B T$ = thermische Energie.

Zur Beschreibung der elastischen Linie genügt es, hier nur den Faktor $\delta(t)$ in der Selbstkorrelationsfunktion anzusetzen. Entsprechend wird in der Selbstkorrelationsfunktion für Bewegungen entlang der Oberfläche nur der Anteil berücksichtigt, der zu einer quasielastischen Linie führt.

$$g(x, y, t) \equiv g(\underline{s}, t) = \sum_{n=1}^N \delta(\underline{s} - \underline{s}_n) C(\underline{s}_n, t)$$

$$\underline{s} = \{x, y\}$$

ist ein zweidimensionaler Vektor in der Oberfläche; $\underline{s}_n$ durchläuft die möglichen Adsorptionsplätze des Protons an der Oberfläche, zwischen denen es diffundieren kann.

$C(\underline{s}_n, t)$ ist eine Lösung der zweidimensionalen Diffusionsgleichung, welche die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, ein Proton am Adsorptionsplatz $\underline{s}_n$ zur Zeit t zu finden, das zur Zeit $t=0$ am Ort $\underline{s}_0 = 0$ war.

Wenn die Adsorptionsplätze ein Bravais-Gitter bilden, kann man die Lösung in der Form

$$C(\underline{s}_n, t) = \sum_{\alpha} \frac{1}{N} e^{i \underline{k}_{\alpha} \underline{s}_n} \cdot e^{-t/\tau_{\alpha}}$$

schreiben, wobei $\underline{k}_{\alpha}$ die Punkte in der ersten Brillouin-Zone des

reziproken Gitters durchläuft.

$$\frac{1}{\tau_d} = \sum_{n=1}^{N_n} W_n (1 - e^{-i \underline{R}_n \underline{s}_n})$$

N_n = Anzahl der Nachbarplätze

W_n = Sprungrate zu

Nachbarplätzen

(siehe z. B. C.P. Flynn, Point Defects and Diffusion, Clarendon Press 1972).

Die Lösung erfüllt die Anfangsbedingung

$$C(\underline{s}_n, 0) = \sum_{\alpha} \frac{1}{N} e^{i \underline{R}_\alpha \underline{s}_n} = \delta_{\underline{s}_n, 0}$$

Die Intermediäre Streufunktion ergibt sich aus der räumlichen Fourierintegration der Korrelationsfunktion.

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_0(\underline{Q}, t) &= \int e^{i \underline{Q}_1 \underline{z}} \delta(\underline{z}) d\underline{z} \int e^{i \underline{Q}_1 \underline{s}} \sum_{n=1}^N \delta(\underline{s} - \underline{s}_n) C(\underline{s}_n, t) d\underline{s} \\ &= \sum_{\alpha=1}^N e^{-t/\tau_d} \sum_{n=1}^N e^{i(\underline{Q}_1 + \underline{R}_\alpha) \underline{s}_n} = \sum_{\alpha=1}^N e^{-t/\tau_d} \delta_{\alpha \alpha^*} \end{aligned}$$

Die Summe über α beinhaltet die Auswahl eines speziellen Wellenvektors $\underline{R}_{\alpha^*}$, der die Bedingung erfüllt

$$\underline{Q}_1 \underline{s}_n + \underline{R}_{\alpha^*} \underline{s}_n = \underline{a}_{\alpha^*} \underline{s}_n = \gamma \cdot 2\pi \quad \gamma = \text{ganze Zahl}$$

$$\underline{a}_{\alpha^*} = \text{ein reziproker Gittervektor}$$

Der zugehörige Relaxationszeit ist

$$\frac{1}{\tau_{\alpha^*}} = \sum_{n=1}^{N_n} W_n (1 - e^{i \underline{R}_{\alpha^*} \underline{s}_n}) = \sum_{n=1}^{N_n} W_n (1 - e^{-i \underline{Q}_1 \underline{s}_n}) \equiv f(\underline{Q} \cdot \sin \vartheta)$$

Damit ist

$$\mathcal{S}_0(\underline{Q}, \omega) = e^{-2W(\vartheta)} \cdot \frac{1}{\pi} \cdot \frac{f(\underline{Q} \cdot \sin \vartheta)}{\omega^2 + f^2(\underline{Q} \cdot \sin \vartheta)}$$

Zwischen der Breite der Lorentzkurve f und der makroskopischen Konstante für Diffusion in einer Ebene, D , besteht ein einfacher Zusammenhang wenn $Q\ell \ll 1$ ist, ℓ = Abstand benachbarter Adsorptionsplätze, und die Adsorptionsplätze ein primitives kubisches Gitter bilden.

$$f = W \ell^2 \cdot Q^2 = D Q^2 \sin^2 \vartheta \equiv \gamma \cdot \sin^2 \vartheta$$

Da wir an mikrokristallinen Pulvern messen, brauchen wir das über alle Richtungen des Impulsübertrages gemittelte Streugesetz

$$S(Q, \omega) = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \cdot \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\gamma \sin^2 \vartheta}{\omega^2 + \gamma^2 \sin^4 \vartheta} \cdot e^{-2W(\vartheta)}$$

Um aus der gemessenen Halbwertsbreite der quasielastischen Linie die Diffusionskonstante D zu bestimmen, muß das Streugesetz $S(Q, \omega)$ mit der Auflösungsfunktion des Spektrometersgefaltet und an die Meßdaten durch Variation von D angepaßt werden.

Gegenüber einer Datenauswertung mit der für dreidimensionale Probleme üblichen Form des Streugesetzes sind Abweichungen zu erwarten. Deren Tendenz läßt sich abschätzen, wenn wir die Winkelabhängigkeit des Debye-Waller Faktors vernachlässigen und als Auflösungsfunktion eine Lorentzkurve mit der Halbwertsbreite a einsetzen. Als Ergebnis der Faltung erhalten wir eine Lorentzkurve mit der Breite

$$\Gamma = a + \gamma \cdot \sin^2 \vartheta$$

$$S_{\text{exp}}(Q, \omega) = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \cdot \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\Gamma(\vartheta)}{\omega^2 + \Gamma^2(\vartheta)}$$

Mit den Substitutionen $y = \sin^2 \theta$

$$\tilde{\omega} = \omega / \rho \quad \tilde{a} = a / \rho$$

$$S_{\text{exp}} = \frac{1}{2\pi\rho} \int_0^1 \frac{y + \tilde{a}}{\tilde{\omega}^2 + (y + \tilde{a})^2} \frac{dy}{\sqrt{1-y}}$$

$$\equiv \frac{1}{2\pi\rho} \int_0^1 A(y) \cdot B(y) dy$$

Wenn die Lorentzkurve $A(y)$ im Integrationsintervall schwach veränderlich ist gegenüber der bei $y=1$ schwach singulären Funktion $B(y)$, das heißt für

$$y_H = 2\omega^2 / a \cdot \rho \gg 1,$$

ist

$$S_{\text{exp}} \approx \frac{1}{\pi\rho} \cdot \frac{(1 + \tilde{a})}{\tilde{\omega}^2 + (1 + \tilde{a})^2} = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\rho + a}{\omega^2 + (\rho + a)^2}$$

Die Ausläufer der experimentellen Kurve sind durch die Auflösungsfunktion bestimmt, falls $a \gg \rho$.

Wenn $\omega^2 \ll a\rho$ und $a \leq \rho$ ist, überwiegt bei der Integration der Anteil

$$S_{\text{exp}} \approx \frac{1}{2\pi\rho} \int_0^1 A(y) B(0) dy = \frac{1}{4\pi\rho} \ln \left(\frac{\tilde{\omega}^2 + (1 + \tilde{a})^2}{\tilde{\omega}^2 + \tilde{a}^2} \right)$$

Die Halbwertsbreite der gemessenen Kurve ist dann $\omega_H = \sqrt{a(a + \rho)}$. Die diffusionsbedingte Breite ρ bedingt also eine geringe Verbreiterung der elastischen Linie als bei dreidimensionaler Diffusion, bei der man eine Halbwertsbreite $\omega_H = a + \rho$ messen würde.