



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

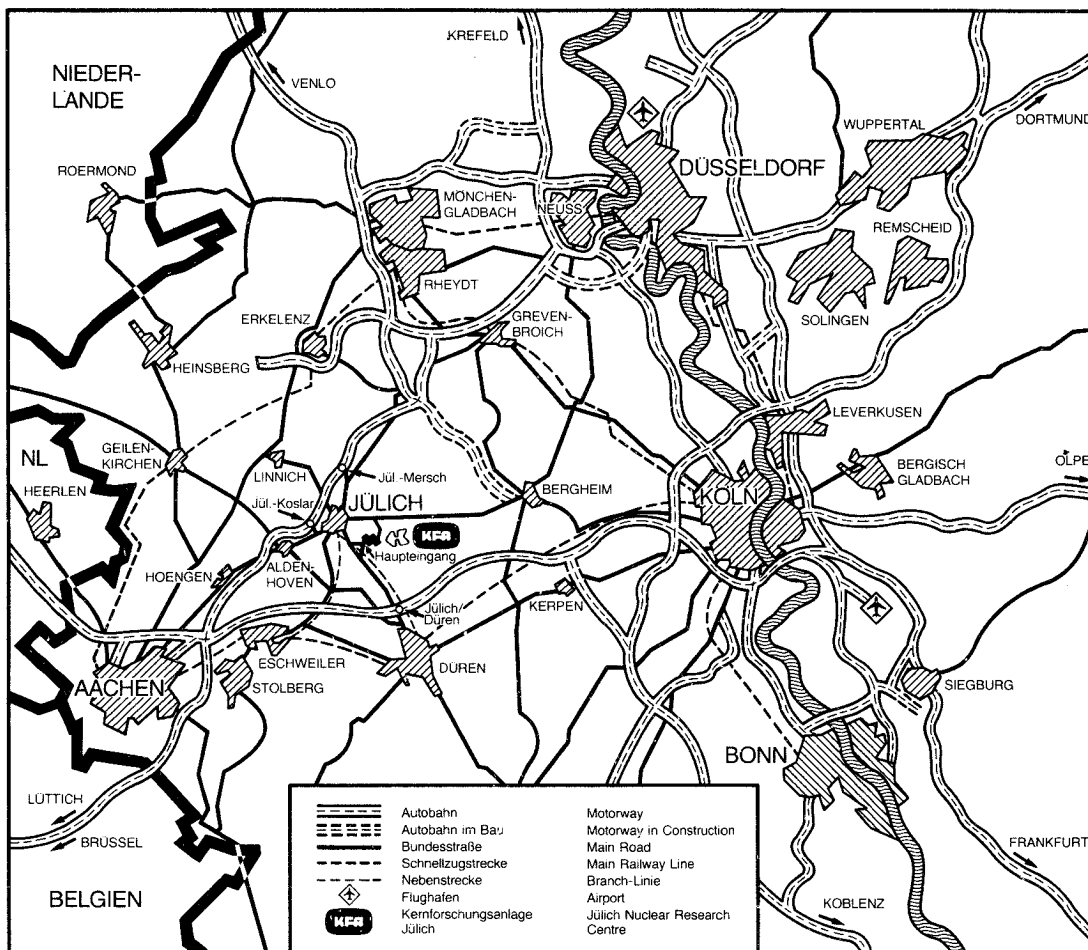
Institut für Festkörperforschung

**Neutronenstreuung an
Hydriden intermetallischer Verbindungen**

von

Rolf Hempelmann

Jül-2096
November 1986
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2096
 Institut für Festkörperforschung Jülich-2096

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
 Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

Neutronenstreuung an Hydriden intermetallischer Verbindungen

von

Rolf Hempelmann

Von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung der *venia legendi* für das Lehrgebiet
Physikalische Chemie genehmigte Habilitationsschrift

ABSTRACT

This review surveys the application of neutron scattering for the investigation of the microscopic behaviour of hydrogen in intermetallic compounds. This concerns the structure as well as the dynamics.

Neutron diffraction experiments were performed on $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{D}_3$ and LaNi_5D_7 . In the latter case the dominant nickel scattering could be suppressed by isotope substitution with ^{60}Ni , and the anisotropic broadening of the Bragg peaks could be modelled in a correspondingly modified Rietveld-profile refinement.

For the investigation of hydrogen diffusion in intermetallic hydrides by means of quasielastic neutron scattering an iterative multiple scattering correction procedure has been developed which allows a reliable determination of hydrogen diffusion coefficients. The mechanism of hydrogen diffusion in intermetallic hydrides comprises three types of jumps: escape jumps out of energetically lower interstitials, transport jumps over the energetically higher sites and locally restricted jump processes. For $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{H}_3$ the main features of the diffusional behaviour could be described quantitatively in the framework of a three state model.

By means of neutron vibrational spectroscopy information about the occupied hydrogen sites and thus about the structure can be extracted from the symmetry splitting of the vibrational modes. In this way we showed that in $\alpha\text{-LaNi}_5\text{H}_x$ La_2Ni_4 -octahedral and La_2Ni_2 -tetrahedral interstitial sites are occupied.

We have used the novel possibilities provided to neutron scattering by the new spallation sources in an investigation on $\beta\text{-V}_2\text{H}$. Using a unique single domain single crystal, for the first time we determined the directions of the fundamental excitations of a hydrogen atom in a metal. Overtones of these vibrations were observed up to 14th order. They establish a well defined H potential up to more than 1 eV. The sequence of excitations could be described quantitatively in terms of an empirical potential.

Using the same sample we have also performed the first neutron Compton scattering experiment on a metal hydride. With this novel neutron scattering technique the momentum distribution and therefore - at low temperature -

the ground state wave function is measured. The thus determined kinetic hydrogen energy is in good agreement with that calculated from the spectroscopically determined ground state wave function.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. <u>Einleitung</u>	1
2. <u>Apparatives</u>	9
2.1 Neutronenquellen	9
2.2 Sekundäre Maßnahmen zur Erhöhung des Neutronenflusses an der Probe	11
2.3 Neutronenstreuspektrometer	15
2.3.1 Berylliumfilter-Spektrometer	15
2.3.2 Chopper-Flugzeitspektrometer	18
2.3.3 Hochauflösendes Rückstreuspektrometer	21
2.3.4 Neuentwicklungen am neuen Jülicher Rückstreuspektrometer	24
3. <u>Neutronenbeugung</u>	30
3.1 Grundlagen	30
3.2 Das System $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}/\text{H}$	37
3.3 Zur Kristall- und Magnetstruktur von $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{D}_3$	41
3.4 Das System LaNi_5D_7	51
3.5 Die Kristallstruktur von LaNi_5D_7	55
4. <u>Quasielastische Neutronenstreuung (QNS)</u>	68
4.1 Grundlagen	68
4.1.1 Makroskopischer Diffusionskoeffizient	70
4.1.2 Chudley-Elliott-Modell	72
4.1.3 Zwei-Zustands-Modell	76
4.1.4 Räumlich beschränkte Sprungprozesse	79
4.2 H-Diffusionskoeffizient in den intermetallischen Hydriden $\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02}\text{CrMnH}_3$ und LaNi_5H_6	82
4.3 H-Diffusionsmechanismus in dem intermetallischen Hydrid $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{H}_3$	94
4.4 Diffusionsmechanismus	106
4.5 H-Diffusion in amorphem $\text{Pd}_{1-x}\text{Si}_x\text{H}_y$	110

5.	<u>Inelastische inkohärente Neutronenstreuung</u>	119
5.1	Grundlagen	119
5.1.1	Formulierung der Streufunktion mit Übergangsmatrixelementen	120
5.1.2	Formulierung der Streufunktion mit quantenmechanischen Korrelationsfunktionen	122
5.1.3	Neutronenschwingungsspektroskopie	128
5.1.4	Neutronen-Compton-Streuung	132
5.2	Wasserstoffplatzbestimmung in α -LaNi ₅ -Hydrid	137
5.3	Das Wasserstoff-Potential in Metallen	147
5.3.1	α -PdH _x	148
5.3.2	β -Ta ₂ H	152
5.3.3	β -V ₂ H	163
5.4	Neutronen-Compton-Streuung an β -V ₂ H	184
6.	<u>Zusammenfassung und Ausblick</u>	195
	Literaturverzeichnis	199
	Danksagung	211

1. EINLEITUNG

Metall/Wasserstoff-Systeme gibt es in der wissenschaftlichen Literatur seit 1866, als Graham /1.1/ die Löslichkeit von Wasserstoff in Palladium entdeckte. Der Aufschwung, den diese Substanzgruppe in der Forschung seitdem genommen hat und der weiterhin anhält, wie die große jährliche Zahl von Publikationen und die Häufigkeit internationaler Konferenzen dokumentiert, hat seine Ursache darin, daß Metall/Wasserstoff-Systeme sowohl für die anwendungsorientierte als auch für die erkenntnisorientierte Forschung bedeutsam und interessant sind: Dem Phänomen der Wasserstoff-Versprödung /1.2/ und hier insbesondere seiner spektakulärsten Erscheinungsform, der statischen Ermüdung, sind schon viele Stahlkonstruktionen zum Opfer gefallen /1.3./, wie z.B. viele im Krieg eilig zusammengeschweißte Schiffe (die sog. "Liberty"-Schiffe), etliche Flugzeuge /1.4/ und Wasserstoff-Tanks bei der NASA /1.5/. Prominentestes Beispiel in Deutschland ist die vor einigen Jahren halbeingestürzte bekannte Berliner Kongreßhalle; aufgrund konstruktiver Mängel bei der Planung und Bauausführung der Außendächer traten Risse im Beton auf, so daß der Beton als Korrosionsschutz für die stählerne Spannglieder nicht mehr voll wirksam war; die eigentliche Einsturzursache war dann wasserstoffinduzierte Spannungsrißkorrosion /1.6/. Die sogenannte statische Ermüdung tritt typischerweise an Teilen auf, die längere Zeit in Betrieb waren und dabei - wenn auch nur verhältnismäßig kleinen - Restspannungen ausgesetzt waren; Wasserstoff, der während des Herstellungsprozesses (z.B. unsachgemäßes Schweißen in feuchter Atmosphäre, z.B. Elektropolieren) oder infolge von Korrosion in das Metall gelangt ist, reichert sich allmählich an Stellen erhöhter Spannung an und versprödet diese; irgendwann erfolgt dann plötzlich, ohne vorherige äußere Anzeichen, ein größerer Bruch.

Aber Wasserstoff in Metallen hat auch seine guten Seiten. Hier ist in erster Linie an die Möglichkeit der Wasserstoffspeicherung gedacht. Abbildung 1.1 zeigt eine mögliche Anwendung /1.7/. Für die Auslegung von Wasserstoffspeichern ist verständlicherweise eine solide Kenntnis der in Frage kommenden Metall/Wasserstoff-Systeme nötig. Das betrifft in erster Linie die makroskopischen thermodynamischen und kinetischen

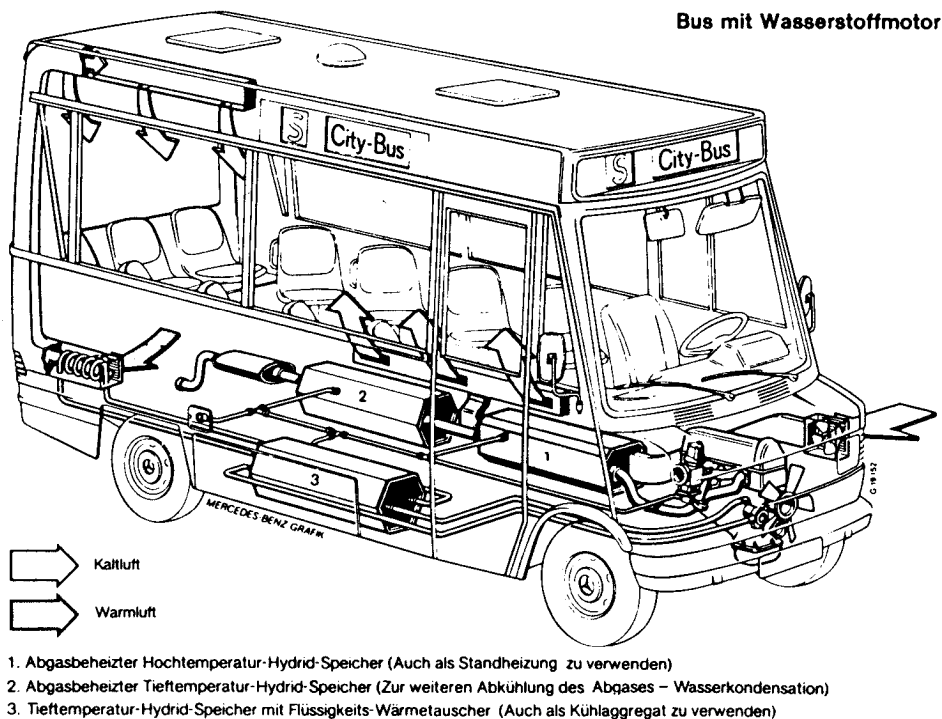


Abb. 1.1: Wasserstoff-getriebenes Fahrzeug der Firma Daimler-Benz

Eigenschaften, für deren Interpretation jedoch mikroskopische Information über die Struktur und Dynamik des Wasserstoffs zumindest sehr hilfreich ist.

Für die erkenntnisorientierte Forschung ist Wasserstoff in Metallen so bedeutsam, weil er in hohem Maße ihrer fundamentalen Konzeption entspricht, grundsätzliche Dinge an einfachen Modellsystemen zu erfassen:

- Wasserstoff ist als einatomiges und einelektronisches Gebilde einer der einfachsten Defekte in Metallen.
- Wasserstoff deckt mit seinen vier Isotopen Müon*, Protium, Deuterium und Tritium das ungeheuer weite Isotopenmassenverhältnis von fast 30 ab.

* Das positive Müon ist ein elektronenähnliches Elementarteilchen (Lepton) mit einer Lebensdauer (Halbwertszeit) von $2,2 \mu\text{s}$. In allen seinen chemischen Eigenschaften jedoch verhält es sich wie ein leichtes Proton mit $1/9$ der Protonenmasse.

Das sind faszinierende Voraussetzungen für das Studium vieler physikalischer Phänomene. Erwähnt seien Transportvorgänge in Metallen, wo allein durch Isotopensubstitution und Temperaturänderung das gesamte Spektrum vom klassischen Sprungprozeß bis zur elektronenartigen Propagation in Bandzuständen beobachtet wird /1.8/.

Verständlicherweise hat sich die Metall/Wasserstoff-Forschung zunächst auf die binären Metall/Wasserstoff-Systeme konzentriert, und hier vor allem auf das Pd/H-System, das mittlerweile einen Prototypcharakter besitzt /1.9/. Viel Grundlagenverständnis wurde an diesem System erarbeitet und viele experimentelle Techniken an ihm erprobt. Bedingt durch den Ölschock in den 70er Jahren gewannen dann in relativ kurzer Zeit intermetallische Hydride große Bedeutung. Ihr Vorteil gegenüber den binären Metallhydriden besteht darin, daß durch geeignete Wahl der metallischen Zusammensetzung ihre thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften in hohem Maße den Erfordernissen der Anwendung (v.a. Wasserstoff-Speichertechnik) angepaßt werden können.

Solche ternären Systeme stehen im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit. Trotz ihres Titels beschränkt sich die Arbeit aber nicht völlig auf intermetallische Hydride, sondern es werden auch einige neuartige Untersuchungen sowohl an einfacheren als auch an komplizierteren Metall/Wasserstoff-Systemen vorgestellt, nämlich am binären Hydrid $\beta\text{-V}_2\text{H}$ und am amorphen $\text{Pd}_{1-x}\text{Si}_x\text{H}_y$.

Ziel dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zum mikroskopischen Verständnis von Wasserstoff in intermetallischen Verbindungen zu leisten. Als experimentelle Methode bietet sich die Neutronenstreuung an, die sich im Laufe der letzten 35 Jahre zu einem besonders vielseitigen Hilfsmittel in der Festkörperforschung entwickelt hat. Thermische Neutronen haben als Materiewellen Wellenlängen in der Größenordnung interatomarer Abstände und Energien in der Größenordnung der Anregungsenergien kondensierter Materie. Neutronen eignen sich daher in einzigartiger Weise für die gleichzeitige räumliche und zeitliche Erforschung von Bewegungsvorgängen in Festkörpern und Flüssigkeiten in mikroskopischen Bereichen von Raum (10^{-12} - 10^{-7} m) und Zeit (10^{-14} - 10^{-8} s). Gerade für die Untersuchung von Wasserstoff in Metallen ist die Bedeutung der Neutronenstreuung jedoch noch sehr viel größer, denn vie-

le experimentelle Techniken, zu denen die Neutronenstreuung sonst in Konkurrenz steht, sind bei Metall/Wasserstoff-Systemen nicht oder nur mit Einschränkungen einsetzbar:

Die sonst so leistungsfähige Methode der Röntgenbeugung steht für die Strukturaufklärung von Metallhydriden nicht zur Verfügung, denn der Atomformfaktor (Streuquerschnitt) von Wasserstoff für Röntgenstrahlen ist zu klein gegenüber dem von Übergangsmetallen.

Methoden der optischen Spektroskopie (z.B. IR oder Raman) versagen weitgehend wegen des Skineffekts.

Der Skineffekt beeinträchtigt auch NMR-Messungen. Hinzu kommt hier noch die Überempfindlichkeit gegenüber geringsten Spuren paramagnetischer Verunreinigungen /1.10/.

Außerdem ist die mikroskopische Information sehr vielfältig, die man mithilfe der Neutronenstreuung über Metall/Wasserstoff-Systeme erhält, denn die Wasserstoffisotope Protium und Deuterium haben völlig unterschiedliche Neutronenstreueigenschaften. Das wird an Abb. 1.2 deutlich, in der die kohärenten und inkohärenten Neutronenstreuquerschnitte /1.11/ verschiedener für die vorliegende Arbeit relevanter Atome verglichen werden. Wie später noch ausgeführt wird, werden mit kohärenter Neutronenstreuung statische und dynamische kollektive Phänomene untersucht, also periodische Strukturen sowie Phononen und Spinwellen. Mit inkohärenter Neutronenstreuung dagegen lernt man etwas über Einzelteilchen-Prozesse wie Tracer-Diffusion oder lokalisierte Schwingungen. Protium (leichter Wasserstoff) streut sehr stark inkohärent (ein bis zwei Größenordnungen stärker als die anderen Elemente), so daß sich an protonierten Substanzen sehr empfindlich die Einteilchen-Bewegung von Wasserstoff studieren läßt. Deuterium (schwerer Wasserstoff) dagegen hat nur einen kleinen inkohärenten Streuquerschnitt und einen größeren kohärenten, so daß an deuterierten Substanzen Strukturaufklärungen und die Untersuchung kollektiver Bewegungsvorgänge vorgenommen werden können.

In Abb. 2.1 fällt weiterhin auf, daß z.B. Al einen verschwindend kleinen inkohärenten Streuquerschnitt hat: Al ist für Neutronen fast trans-

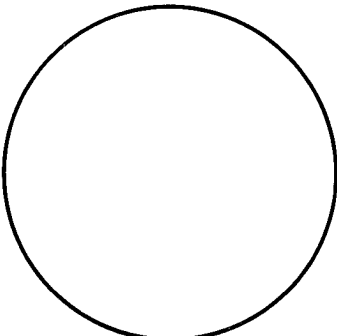
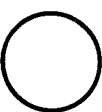
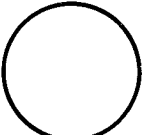
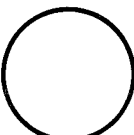
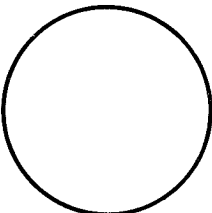
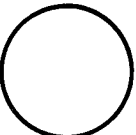
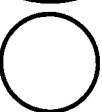
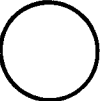
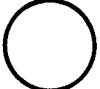
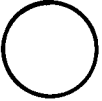
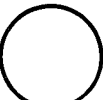
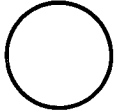
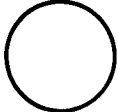
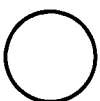
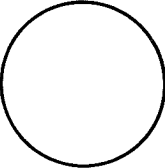
Atom	Z	σ_{coh}	σ_{inc}	σ_{abs}	σ_{mag}
^1H	1				
^2H	1				
Al	13				
Si	14				
Ti	22				
V	23				
Mn	25				
Ni	28				
^{60}Ni	28				
Nb	41				
Pd	46				
La	57				
Ta	73				

Abb. 1.2: Neutronenstreuquerschnitte ausgewählter Elemente im Vergleich

parent und damit als Konstruktionsmaterial für Probenhalter, Kryostate, Öfen, Druckzellen usw. geeignet. Aus diesem Grund - und das ist ein weiterer Vorteil der Neutronenstreuung - kann man Neutronenstreuexperimente in außerordentlich vielfältiger Probenumgebung durchführen: bei extrem hohen oder tiefen Temperaturen, unter hohen hydrostatischen Drücken oder "in-situ" in Reaktionsgefäßen.

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Arten der Streuung von Neutronen an intermetallischen Hydriden ausgenutzt, um möglichst vielfältige mikroskopische Information über diese Systeme zu gewinnen.

In Kap. 3, in dem auch die für die vorliegende Arbeit wichtigsten Metall/Wasserstoff-Systeme $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}/\text{H}$ und LaNi_5/H vorgestellt werden, geht es um die Strukturaufklärung intermetallischer Hydride (Neutronendiffraktometrie /1.11/).

Im Falle von $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{D}_3$ /1.12/ werden auch die magnetischen Eigenschaften des Neutrons ausgenutzt: $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{D}_3$ ist ferromagnetisch unterhalb von 200 K /3.23/, und die magnetische Neutronenstreuung kann Information über die Spinstruktur liefern.

Die Isotopensubstitution D gegen H ist ein Standardverfahren bei der Strukturanalyse wasserstoffhaltiger Substanzen.

Im Falle von LaNi_5D_6 jedoch kommt man damit noch nicht zum Ziel, weil - wie Abb. 1.2 zeigt - Ni stark kohärent und inkohärent Neutronen streut, so daß in LaNi_5D_6 die Ni-Atome die dominanten Streuer sind und die D-Positionen verschleiern. Deshalb wurde das natürliche Ni durch ^{60}Ni ersetzt: in $\text{La}^{60}\text{Ni}_5\text{D}_6$ ist D der dominante Streuer, und es konnte mit der Strukturaufklärung für dieses wichtige intermetallische Hydrid /1.13/ eine langandauernde Kontroverse in der Literatur beendet werden.

Kapitel 4 ist der quasielastischen Neutronenstreuung /1.14/ gewidmet. Dabei unterscheidet man zwei Meßbereiche. Bei kleinen Impulsüberträgen bestimmt man aus der Verbreiterung der elastischen Linie den makroskopischen (Tracer-) Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Metallen. Das wird für das Beispiel des technischen Wasserstoffspeichers $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMnH}_3$ gezeigt /1.15/; eine wesentliche Schwierigkeit dabei war die Korrektur der (unvermeidlichen) Mehrfachstreuung. Die Kenntnis des Diffusionskoeffizienten ermöglicht Aussagen zur Kinetik der Wasserstoffabsorption. Quasielastische Neutronenstreuung bei großen Impuls-

übertragen ergibt Einblick in den mikroskopischen Mechanismus der Wasserstoffdiffusion. Mit Hilfe eines Drei-Zustandsmodells läßt sich das Wasserstoffdiffusionsverhalten in $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{H}_3$ quantitativ verstehen /1.16/; vieles spricht dafür, daß dieses Modell das Diffusionsverhalten in intermetallischen Hydriden generell beschreibt /1.17/.

Während intermetallische Verbindungen gekennzeichnet sind durch eine kleine Anzahl chemisch und/oder kristallographisch und damit energetisch unterschiedlicher Zwischengitterplatztypen, vermutete man für amorphe Metalle eine kontinuierliche (gaußförmige) Verteilung von Zwischengitterplatzenergien /1.18/. Wie im letzten Abschnitt von Kap. 4 jedoch gezeigt wird, entspricht das Diffusionsverhalten von Wasserstoff in amorphen Metallen ziemlich genau dem von Wasserstoff in intermetallischen Hydriden, was sehr gegen die o.a. gaußförmige Verteilung spricht.

Bei der inelastischen Neutronenstreuung /1.19/ sollte man drei Meßbereiche unterscheiden:

- i) inelastische Neutronenstreuung mit $0 \leq \hbar\omega \leq 30$ meV zur Untersuchung akustischer Phononen; solche Messungen erfordern sinnvollerweise einkristalline Proben, die es für intermetallische Hydride (bisher) nicht gibt; daher wird hierauf in dieser Arbeit nicht eingegangen.
- ii) inelastische Neutronenstreuung mit $50 \leq \hbar\omega \leq 500$ meV zur Untersuchung der lokalisierten Schwingungen von Wasserstoff in Metallen (Kap. 5); wegen der Analogie dieses Meßverfahrens zur Infrarot-Spektroskopie spricht man häufig auch von Neutronenschwingungsspektroskopie /1.20/. Aus der Frequenz der Schwingungen, aus dem Isotopeneffekt ($\hbar\omega_{\text{H}}/\hbar\omega_{\text{D}}$) und aus der Lage der Oberschwingungen lassen sich Aussagen zum Wasserstoffpotential machen, während die Entartung der Schwingungsbanden - bzw. bei einer quantitativen Behandlung das Frequenzverhältnis der Grundschiebungen zueinander - Information über die Art des Zwischengitterplatzes enthält, also über die Struktur des entsprechenden Hydrids /1.17/. Dabei hat sich herausgestellt, daß bezüglich der Struktur des "Wasserstoffuntergitters" in Systemen ohne Translationssymmetrie (α -Phasen ternärer Metall/Wasserstoff-Systeme, z.B. $\alpha\text{-LaNi}_5\text{H}_{0.15}$, oder amorphe Metallhydride wie $\text{Pd}_{1-x}\text{Si}_x\text{H}_y$) die Neutronenschwin-

gungsspektroskopie der Neutronendiffraktometrie überlegen sein kann /1.20/.

- iii) epithermische Neutronenstreuung mit $\hbar\omega \gtrsim 1$ eV; dieser Bereich ist erst in allerjüngster Zeit durch die Inbetriebnahme der ersten Neutronenspallationsquellen zugänglich geworden. In Kap. 5.3.3 wird über das erste Neutronenstreuexperiment an einem Metallhydrid in diesem Energiebereich berichtet /1.21/. Für β -V₂H wurden bei kleinen Impulsüberträgen völlig unerwartet Schwingungsbanden (bis zur 14. Ordnung!) und damit ein wohldefiniertes Wasserstoffpotential oberhalb von 1 eV gefunden. Bei großen Impulsüberträgen konnte im selben Energiebereich erstmalig an Wasserstoff in einem Metall die Neutronenrückstoßstreuung und damit der Neutronen-Compton-Effekt beobachtet werden (Kap. 5.4).

Um all diese Diskussionen, die in Kap. 7 kurz zusammengefaßt werden, von technischen Details freizuhalten, werden in Kap. 2 zunächst einige apparative Aspekte der Neutronenstreuung besprochen. Eine geschlossene Darstellung der Theorie der Neutronenstreuung würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen: wir verweisen dazu auf die einschlägigen Monographien /1.11, 1.14, 1.19, 1.22 - 1.24/. Jedoch werden die zum Verständnis der Neutronendiffraktometrie, der quasielastischen Neutronenstreuung, der Neutronenschwingungsspektroskopie und der Neutronen-Compton-Streuung erforderlichen Begriffe und formelmäßigen Zusammenhänge jeweils zu Beginn der entsprechenden Kapitel erläutert.

2. APPARATIVES

2.1 Neutronenquellen

Neutronen sind ein recht häufig vorkommendes Produkt von Kernreaktionen, insbesondere wenn schwere Kerne beteiligt sind /2.1/. Aber nur drei Typen von Kernreaktionen werden heutzutage für die Erzeugung von Neutronen benutzt, nämlich die Kernspaltung, der Kernphoto-Effekt und die Kernspallation /2.2/.

Die Kernspaltung, d.h. die (autokatalytische) Reaktion eines thermischen Neutrons mit einem spaltbaren Kern unter Erzeugung von zwei bis drei hochenergetischen Neutronen sowie Spaltprodukten, ist die Grundlage der Forschungsreaktoren. Die Moderation der Produkt-Neutronen erfolgt meist mit schwerem Wasser.

Selbst bei einem Höchstflußreaktor ist der monochromatische Neutronenfluß an der Probe (ca. $10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) sehr niedrig im Vergleich zu den bei der Röntgen- oder Lichtstreuung üblichen Intensitäten. Mit Röntgen-Drehanoden erreicht man z.B. einen Fluß von ca. $10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$! Eine wesentliche Erhöhung des Neutronenflusses von Forschungsreaktoren über den heutigen Stand hinaus gilt wegen der damit verbundenen Wärmeabfuhrprobleme (siehe Tab. 2.1) als unmachbar.

Tabelle 2.1:
Neutronenproduktionsmethoden

Primärteilchen	Elektronen	Protonen	Neutronen
Reaktion	Bremsstrahlung + Photo-Neutron- Effekt	Spallation	Spaltung
Typische Energie der Primärteilchen	100 MeV	800 MeV	30 meV
Target-Material	schwere Kerne	schwere Kerne	spaltbare Kerne
Neutronenausbeute pro Primärteilchen	0.05*	30*	2,5
Wärmeproduktion pro Neutron	2000 MeV*	55 MeV*	180 MeV*

*Für ein Uran-Target

Der Kernphoto-Effekt wird beim Elektronen-Linearbeschleuniger (z.B. in Harwell oder in der Tohoku-Universität in Sendai) zur Erzeugung von Neutronen benutzt. Es handelt sich dabei um einen Zweistufen-Prozeß: Hochenergetische Elektronen werden im elektromagnetischen Feld der Target-Kerne extrem schnell abgebremst und erzeugen dabei die sogenannte "Bremsstrahlung" (genau wie in einer Röntgenröhre). Einige der entstehenden γ -Quanten treffen auf Targetkerne und bringen sie in einen angeregten Zustand, der unter Emission eines Neutrons wieder zerfällt. Wie Tab. 2.1 zeigt, ist die Effizienz dieses Prozesses gering und die Wärmeproduktion groß; daher hat diese Art der Neutronenerzeugung wohl keine Zukunft.

An den "Electron-LINACs" wurden jedoch wichtige Erfahrungen für den Bau von Proton-Spallationsquellen gewonnen. Hierbei werden hochenergetische Protonen auf ein Schwermetall-Target geschossen. Wegen ihrer großen Eindringtiefe (in der Größenordnung von Millimetern) lassen diese Protonen eine Spur von Sekundärteilchen (z.B. Mesonen) und angeregten Kernen zurück, die Neutronen emittieren. Da viele Kerne betroffen sind, ist die Neutronenausbeute hoch. Gleichzeitig ist die Wärmeproduktion niedrig, siehe Tab. 2.1. Die Spallationsmethode ist also zukunftssträftig; derzeit sind Niedrigfluß-Spallationsquellen in Argonne und Tsukuba und Mittelfluß-Spallationsquellen in Los Alamos und Chilton (Rutherford Laboratory) in Betrieb. Hauptcharakteristika der Neutronenspallationsquellen (wie auch der Elektronen-Linearbeschleuniger-Quellen) sind die durch den Beschleuniger bedingte Pulsung der Neutronenproduktion und das energetisch weite Spektrum der Spallationsneutronen mit relativ viel Intensität im epithermischen Bereich. Mit der Bereitstellung epithermischer Neutronen werden der Neutronenstreuung neue Gebiete erschlossen.

Für einen Intensitätsvergleich zwischen Forschungsreaktoren und gepulsten Neutronenspallationsquellen darf man natürlich nicht den jeweiligen mittleren Neutronenfluß vergleichen: der gepulste Neutronenstrahl kann häufig unmittelbar auf die Probe treffen, und anschließend erfolgt die Wellenlängen-Diskrimination mittels Flugzeitanalyse; der Neutronenstrahl eines Reaktors dagegen muß zunächst einen Monochromator oder einen "Chopper" passieren (mit einer "Ausbeute" von etwa 1 %!). Eine ausführliche Bewertung findet sich in der Einleitung von Zitat /2.10/.

2.2 Sekundäre Maßnahmen zur Erhöhung des Neutronenflusses an der Probe

Die primär (in Forschungsreaktoren oder Spallationsquellen) erzeugten Neutronen müssen vor ihrem Einsatz in der Neutronenstreuung zunächst den Spezifikationen der Neutronenstreuinstrumente angepaßt werden. Dazu gehört i) die Thermalisierung der Neutronen in Moderatoren, ii) der Transport zum Experiment in Neutronenleitern, iii) die Monochromatisierung durch Einkristalle bzw. über Chopper und eventuell iv) die Polarisierung durch Neutronenpolarisatoren (darauf wird in dieser Arbeit allerdings nicht eingegangen) /2.3/. Ein weiterer sehr wichtiger (und häufig unterschätzter) Punkt ist die Abschirmung unerwünschter Neutronen.

Die in den in Kap. 2.1 aufgeführten Neutronenquellen produzierten Neutronen sind zunächst hochenergetisch und müssen, bevor sie in der Neutronenstreuung Verwendung finden können, "abgekühlt" werden. Bei Forschungsreaktoren erfolgt die Moderation meist mit schwerem Wasser (D_2O). Das resultierende Neutronenspektrum entspricht einer Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung mit dem Intensitätsmaximum bei etwa 30 meV. Für bestimmte Meßzwecke werden heiße oder kalte Moderatoren ("heiße Quelle" z.B. Graphit bei 2000 K, "kalte Quelle" z.B. flüssiges Deuterium bei 20 K) in der Nähe des Reaktor-Cores eingebaut, die dann Maxwell-Boltzmann-Neutronenspektren erzeugen, deren Intensitätsmaxima entsprechend der Moderator-Temperatur für die obigen Beispiele bei 200 meV bzw. 2 meV liegen. Im Vergleich zu einer Erhöhung der Reaktorleistung ist dies eine ausgesprochen preiswerte Methode, um den Neutronenfluß in einem bestimmten Energiebereich zu erhöhen. Bei der Auslegung dieser Moderatoren sind in jüngster Zeit erhebliche Fortschritte erzielt worden: Der Einbau neuer kalter Quellen in den Grenobler Höchstflußreaktor und in den Jülicher DIDO-Reaktor hat in beiden Fällen den Fluß an kalten Neutronen mehr als verdoppelt! Die Moderation ihrer Neutronenpulse ist eines der Kernprobleme von Spallationsquellen, denn mit der Moderation ist zwangsläufig eine (unerwünschte) Verbreiterung der Neutronenpulse verbunden. Die Konstruktion solcher Moderatoren ist eine Kunst für sich, denn die vielen Parameter wie Geometrie, Material und Temperatur müssen mit den vorhandenen Randbedingungen wie beschränktes Raumangebot, Kosten, Wärmeabfuhr, Strahlenschäden usw. in Einklang gebracht werden /2.2/.

Die moderierten Neutronen müssen nun zum Neutronenstreuinstrument geleitet werden. Da es eine Neutronenoptik nicht gibt, geschieht das über größere Entfernungen in den sogenannten Neutronenleitern (andernfalls hätte man eine mit dem Abstandsquadrat abnehmende Neutronenintensität) /2.4/. Neutronenleiter sind evakuierte Glas-"Rohre" mit rechteckigem Querschnitt, die innen mit einem Metall (meist Nickel) bedampft sind. Unterhalb eines kritischen Glanzwinkels, der durch

$$\gamma_c = \lambda \left(\frac{N\bar{b}}{\pi} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

gegeben ist /1.11/, findet Totalreflexion der Neutronen statt (N ist die Teilchenzahldichte und $\bar{b}$ die mittlere Streulänge der Atome an der Oberfläche des Neutronenleiters). Aus Gl. 2.1 wird deutlich, daß auf diese Weise langwellige (kalte) Neutronen wirkungsvoll geführt werden können, während für kurzwellige Neutronen der kritische Glanzwinkel zu klein ist. Spektrometer für kalte Neutronen müssen also nicht unmittelbar neben der Neutronenquelle stehen, sondern können mittels Neutronenleiter über Distanzen bis zu 100 m mit Neutronen versorgt werden.

Der kritische Glanzwinkel für Totalreflexion ist ziemlich klein (Größenordnung 1°). Eine interessante Verbesserung stellen die kürzlich entwickelten "Superspiegel" dar /2.5/. Bedeckt man eine glatte Oberfläche mit einer Serie von Schichten abwechselnder Neutronen-Reflektivität, so erhält man einen künstlichen zweidimensionalen Kristall mit einem makroskopischen "Netzebenenabstand", an dem Neutronen entsprechend der Einzelschichtdicke Bragg-Reflexion erfahren. Wenn nun die Einzelschichtdicke von der Unterlage bis zur Oberfläche in geeigneter Weise sukzessiv abnimmt, so daß der kleinste vorkommende "Bragg-Winkel" gerade an den kritischen Glanzwinkel anschließt, kann man den Winkelbereich der Totalreflexion gewissermaßen ausdehnen. In der Praxis kommt man bis etwa zum doppelten Glanzwinkel. Superspiegel mit magnetischen Schichten haben eine enorme Bedeutung als Neutronen-Polarisatoren, aber auch die (zukünftigen) Einsatzgebiete unmagnetischer Superspiegel werden wichtig sein. Ein Beispiel ist die sogenannte "Antitrompete", ein sich konisch verengendes Stück Neutronenleiter aus Superspiegeln, mit dem kalte Neutronen fokussiert werden können (vgl. S. 27 ff).

Eine bezüglich des Intensitätsgewinns besonders "Preis-werte" Komponente bei der Neutronenstreuung ist der Monochromator-Kristall, dessen Hauptaufgabe natürlich die Monochromatisierung der Neutronen ist. In vielen Experimenten kann man nämlich ohne weiteres eine ziemlich große Strahldivergenz senkrecht zur Streuebene in Kauf nehmen, um Intensität zu gewinnen. Darum verwendet man heutzutage schon häufig vertikal-fokussierende Kristalle, die die volle Höhe des Neutronenleiters - 100-200 mm, zu viel für die meisten Proben - herunterfokussieren auf z.B. 30 mm. Der solchermaßen erzielte Intensitätsgewinn an der Probe ist erheblich (Faktor 5 oder mehr). Der Monochromatorkristall sollte also senkrecht zur Streuebene möglichst die Eigenschaften eines Hohlspiegels haben (damit die optikähnliche Fokussierung möglich ist), während er gleichzeitig in der Streuebene eine geeignete Mosaikbreite hat*. Durch mechanische Kaltverformung möglichst perfekter Einkristalle in geeigneten kristallographischen Richtungen wurden hervorragende Ergebnisse erzielt /2.3, 2.6/.

Die Monochromatisierung von Neutronenstrahlen kann ebenso wie deren Energieanalyse auch über ihre Flugzeit erfolgen. Für die dazu erforderliche Pulsung der Neutronenstrahlen setzt man sogenannte "Chopper" (Zerhacker) ein, siehe Abb. 2.1. Bei den "Fermi-Choppern" steht die Drehachse vertical, also senkrecht zum Neutronenstrahl, während sie bei den Scheibenchoppern horizontal und parallel zum Neutronenstrahl steht. Um eine gute Energieauflösung zu erreichen, benötigt man kurze Neutronenpulse und dementsprechend hohe Chopper-Drehzahlen. Auch bei den Choppern hat es in jüngster Zeit erhebliche technische Fortschritte gegeben, und zwar durch die Entwicklung magnetischer Lager (höhere Drehzahlen, kein Schmiermittel und damit keine Strahlenschäden am Schmiermittel) /2.7/ und die Konzeption von Tandem-Choppern: zwei gleiche Chopper sind unmittelbar hintereinander aufgebaut und laufen mit der gleichen Drehzahl, aber entgegengesetztem Drehsinn /2.8/.

* Im Gegensatz zu perfekten Einkristallen bestehen sogenannte Mosaik-kristalle aus geringfügig gegeneinander verkippten einkristallinen Körnern, so daß solche Kristalle nicht eine einzige Wellenlänge, sondern ein schmales Wellenlängenband reflektieren.

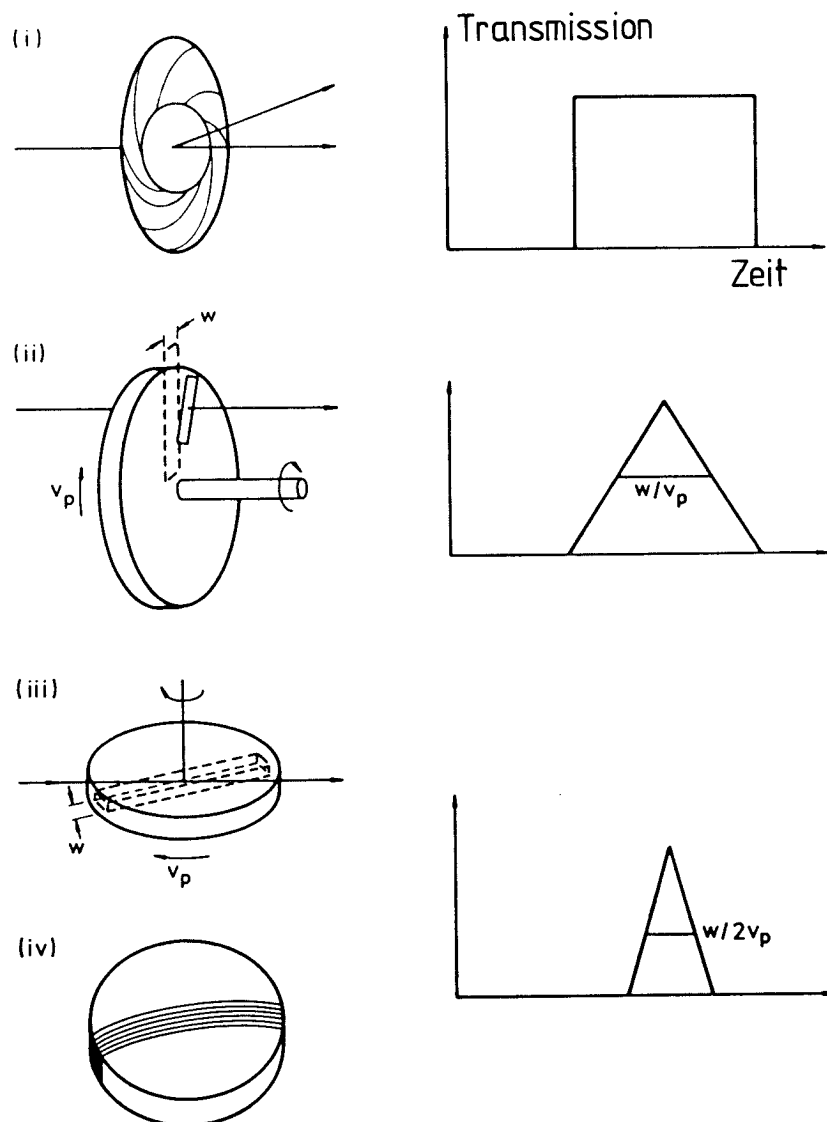


Abb. 2.1:
Chopper für Neutronenflugzeitspektrometer
i) idealer Chopper (Kameraverschluß)
ii) Scheiben-Chopper
iii) Geradschlitz-Fermi-Chopper
iv) Krummschlitz-Fermi-Chopper

2.3 Neutronenspektrometer

Das Hauptproblem der Neutronenstreuung war und ist der Intensitätsmangel, selbst bei den heutigen Höchstflußreaktoren. Das ist gleichzeitig ein Problem der Auflösung (sowohl im Energieübertrag $\hbar\omega$ als auch im Impulsübertrag $\hbar Q$). Denn um eine bessere Auflösung zu erreichen, müssen in der Regel Abstriche bei der Intensität in Kauf genommen werden. Erhebliche Anstrengungen sind unternommen worden - wie bereits im vorigen Abschnitt erwähnt -, um durch sekundäre Maßnahmen den Neutronenfluß an der Probe zu erhöhen. Bei der Konzeption von Neutronenstreuinstrumenten kommt es nun entscheidend darauf an, für den zu untersuchenden physikalischen Effekt die "richtige" Auflösung zu haben, sowohl in ω als auch in Q : eine zu schlechte Auflösung läßt den gewünschten Effekt aus Auflösungsgründen, eine zu gute Auflösung aus Intensitätsgründen nicht erkennen! Die Maxime, die "richtige" Auflösung bei höchstmöglichem Neutronenfluß zu erreichen, ist der Grund für die Vielfalt der existierenden Neutronenstreuinstrumente. Im folgenden werden nur die für diese Arbeit relevanten Spektrometer beschrieben; für einen Überblick über die Instrumentierung von Forschungsreaktoren /2.9/ und von Neutronenspallationsquellen /2.2, 2.10, 2.11/ wird auf die Literatur verwiesen.

2.3.1 Berylliumfilter-Spektrometer

Das Berylliumfilter-Spektrometer ist eine Variante des Dreiachsenspektrometers, des klassischen Instruments für inelastische Neutronenstreuung. Abbildung 2.2a zeigt das Meßprinzip: Ein "weißer" Neutronenstrahl trifft auf den Monochromatorkristall; die monochromatisierten Neutronen mit der durchstimbaren Einfallenergie E_0 ($50 \text{ meV} \leq E_0 \leq 350 \text{ meV}$) passieren ein Monitorzählrohr und treffen auf die Probe. Dort regen sie z.B. eine lokalisierte Schwingung an und verlieren dabei die Energie $\hbar\omega$. Die Energieanalyse der gestreuten Neutronen wird nun nicht, wie beim Dreiachsenspektrometer, durch eine Bragg-Reflexion an einem Analysatorkristall vorgenommen, sondern durch einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Block polykristallinen Berylliums. Für Neutronen mit $\lambda > 3,97 \text{ \AA}$ bzw. $E_1 < 5,2 \text{ meV}$ kann in Beryllium die Bragg-Bedingung nicht mehr realisiert werden, so daß diese Neutronen den Beryllium-

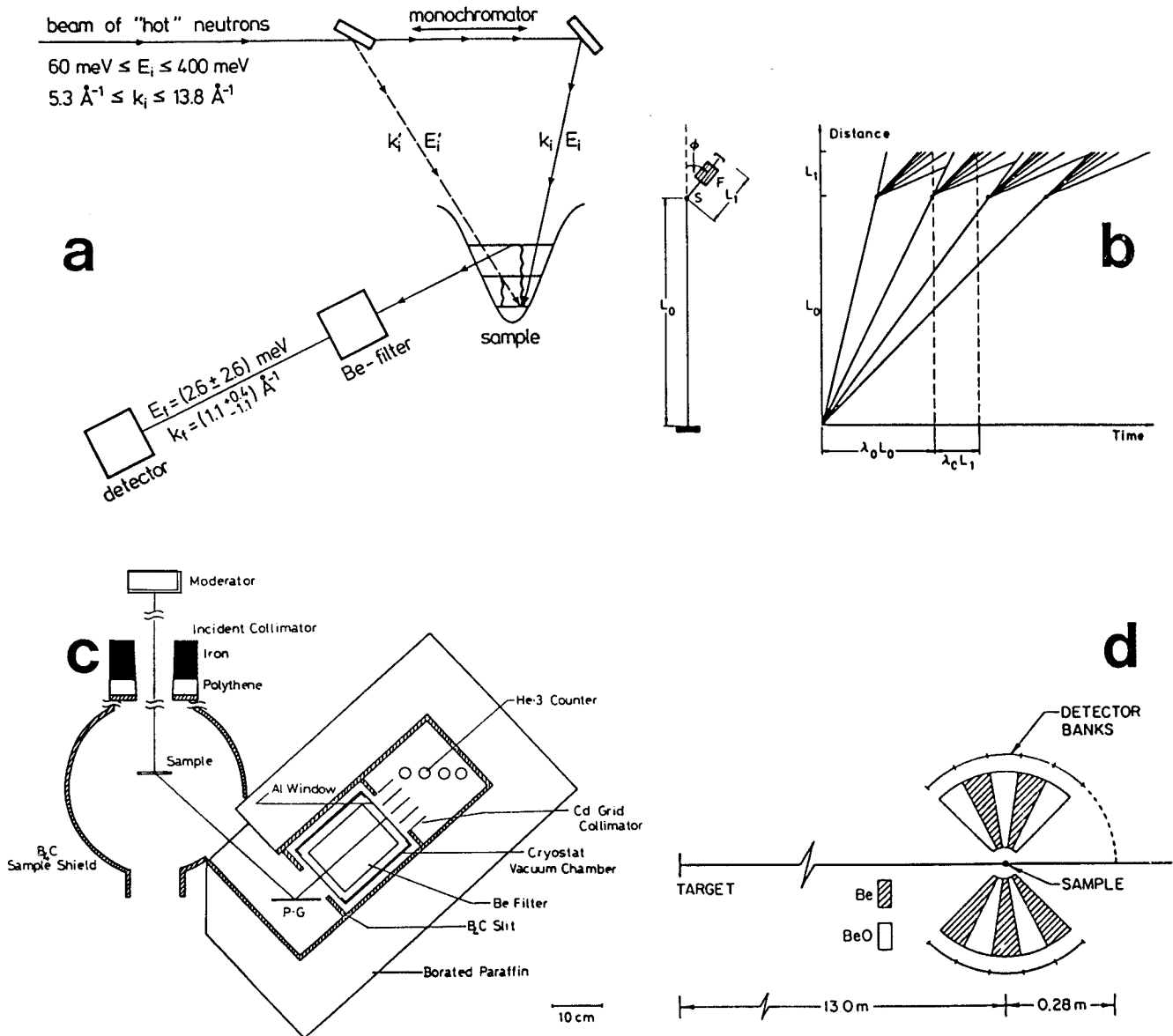


Abb. 2.2:

Beryllium-Filter-Spektrometer und Varianten

- a) Beryllium-Filter-Spektrometer am Forschungsreaktor
- b) Beryllium-Filter-Spektrometer an einer gepulsten Quelle
- c) Kristallanalysator-Spektrometer
- d) Beryllium-Berylliumoxid-Filterdifferenz-Spektrometer

filter passieren, während alle anderen Neutronen durch Bragg-Streuung auf das den Beryllium-Block umgebende Absorbermaterial gelenkt werden. Das Berylliumfilter-Spektrometer arbeitet also mit der konstanten Neutronenaustrittsenergie $E_1 = 2,6 \pm 2,6$ meV und der daraus resultierenden Wellenzahl $k_1 = 1,12 \begin{smallmatrix} +0,46 \\ -1,12 \end{smallmatrix} \text{ \AA}^{-1}$. Bei einer typischen Einfallenergie $E_0 = 120$ meV ist $k_0 = 7,61 \text{ \AA}^{-1}$, d.h. der Impulsübertrag $|Q| = |\vec{k}_1 - \vec{k}_0|$ wird im wesentlichen durch die Einfallswellenzahl bestimmt und variiert sehr stark innerhalb eines Spektrums. Deshalb eignet sich die Berylliumfilter-Methode nur zur Untersuchung von dispersionslosen Anregungen, d.h. von Anregungen, deren Anregungsenergie nicht von Q abhängt. In solchen Fällen allerdings erreicht man mit dieser Methode durch den Verzicht auf die Q -Auflösung einen hohen Intensitätsgewinn gegenüber dem Dreiachsenspektrometer.

Das Berylliumfilter-Spektrometer eignet sich auch für gepulste Neutronenquellen, siehe Abb. 2.2b. Die Einfallenergie ergibt sich hierbei aus der Flugzeit für die Strecke L_0 : die hochenergetischen Neutronen des Neutronenpulses treffen nämlich eher an der Probe ein als niederenergetische, während die Flugzeit für die Strecke L_1 für alle am Detektor registrierten Neutronen wegen des zu passierenden Berylliumfilters nahezu gleich ist. Etwas störend ist allerdings die Bandbreite des Filters, der, wie erwähnt, Neutronen mit Energien zwischen 0 und 5,2 meV passieren läßt. Diese sekundärseitigen Flugzeitunterschiede erschweren die Bestimmung der primärseitigen Flugzeit. Deshalb kam es zu Weiterentwicklungen, nämlich zu dem Kristallanalysator-Spektrometer (Abb. 2.2c) und zum Beryllium-Berylliumoxid-Filterdifferenz-Spektrometer (Abb. 2.2d). Beim Kristallanalysator-Spektrometer hat der Berylliumfilter nur noch die Aufgabe, höhere Beugungsordnungen zu unterdrücken; die eigentliche Energieanalyse wird mit einem auf eine bestimmte Energie (natürlich unterhalb von 5,2 meV) eingestellten Graphitkristall vorgenommen. Beim Filterdifferenz-Spektrometer werden mit unterschiedlichen Filtern aufgenommene Spektren voneinander subtrahiert: Beryllium hat eine Filterkante von 5,2 meV, Berylliumoxid von 4,2 meV; das Differenzspektrum weist also eine Energieauflösung von 1 meV auf. Der Nachteil des letztgenannten Verfahrens ist, daß durch die Differenzbildung das Signal-zu-Rausch-Verhältnis drastisch verschlechtert wird.

2.3.2 Chopper-Flugzeitspektrometer

Ein Flugzeitspektrometer benötigt an der Probe kurze Pulse monochromatischer Neutronen der Energie E_0 ; die Energie E_1 der gestreuten Neutronen ergibt sich aus ihrer Flugzeit für die sekundäre Flugstrecke L_1 , siehe Abb. 2.3. Für die Pulsung sorgt ein Chopper (siehe Abschnitt 2.2) kurz vor der Probe. Die Monochromatisierung der Neutronen kann über einen Monochromatorkristall erfolgen; die Auflösungsfunktion ist dann annähernd gaußförmig mit ziemlich breiten Ausläufern zu höheren und niedrigeren Energien. Die andere Möglichkeit der Monochromatisierung ist der Einsatz eines zweiten Choppers (Abb. 2.3): der erste Chopper Ch_1 formt kurze Pulse weißer Neutronen; die Neutronen laufen entsprechend ihrer unterschiedlichen Energie auf der primären Flugstrecke L_0 auseinander, der Chopper Ch_2 schneidet dann ein schmales Energiebündel heraus*. Nach diesem Prinzip arbeitet das "IN5"-Spektrometer am Höchstflußreaktor in Grenoble und das "MIBEMOL"-Spektrometer am Orphée-Reaktor in Saclay /2.8/. Der Vorteil der Chopper-Flugzeitspektrometer gegenüber den Kristall-Flugzeitspektrometern ist zum einen ihre große Flexibilität: Auflösung und Einfall-Neutronenenergie (und damit Q-Bereich) können unabhängig voneinander gewählt werden (natürlich innerhalb gewisser Randbedingungen). Der andere große Vorteil ist die Form der Auflösungsfunktion, die bei der Verwendung von Scheibenchoppers exakt dreiecksförmig ist, also keine Ausläufer hat. Die Bedeutung dieser Linienform für die quasielastische Neutronenstreuung, insbesondere für die Separation elastischer und quasielastischer Streubeiträge, kann gar nicht überschätzt werden.

Chopper-Flugzeitspektrometer gehören zu den vielseitigsten und erfolgreichsten Spektrometern an gepulsten Neutronenquellen /2.12/. Die Funktion des ersten Choppers, nämlich die Pulsung, übernimmt die Quelle selbst, so daß man mit einem einzigen Chopper auskommt. Dieser Chopper muß natürlich in Phase zur Spallationsquelle laufen, was an der IPNS-Spallationsquelle in Argonne z.B. dadurch realisiert ist, daß dieser Chopper die Steuerimpulse für den Protonenbeschleuniger und damit für die gesamte Spallationsquelle gibt ("Master-Chopper"). Flugzeit-

* Zur Vermeidung von "frame-overlap" und Kontaminierung mit höheren Ordnungen werden in der Praxis zusätzliche Chopper eingesetzt.

- 1) Fermi-Krummschlitz-Chopper I
- 2) Monochromator-Flugstrecke
(Vakuum)
- 3) Grob-Chopper
- 4) Fermi-Krummschlitz-Chopper II
- 5) Probe
- 6) Primärstrahl
- 7) Primärstrahlfänger
- 8) Analysator-Flugstrecke
(Vakuum)
- 9) Detektoren
- 10) Abschirmung

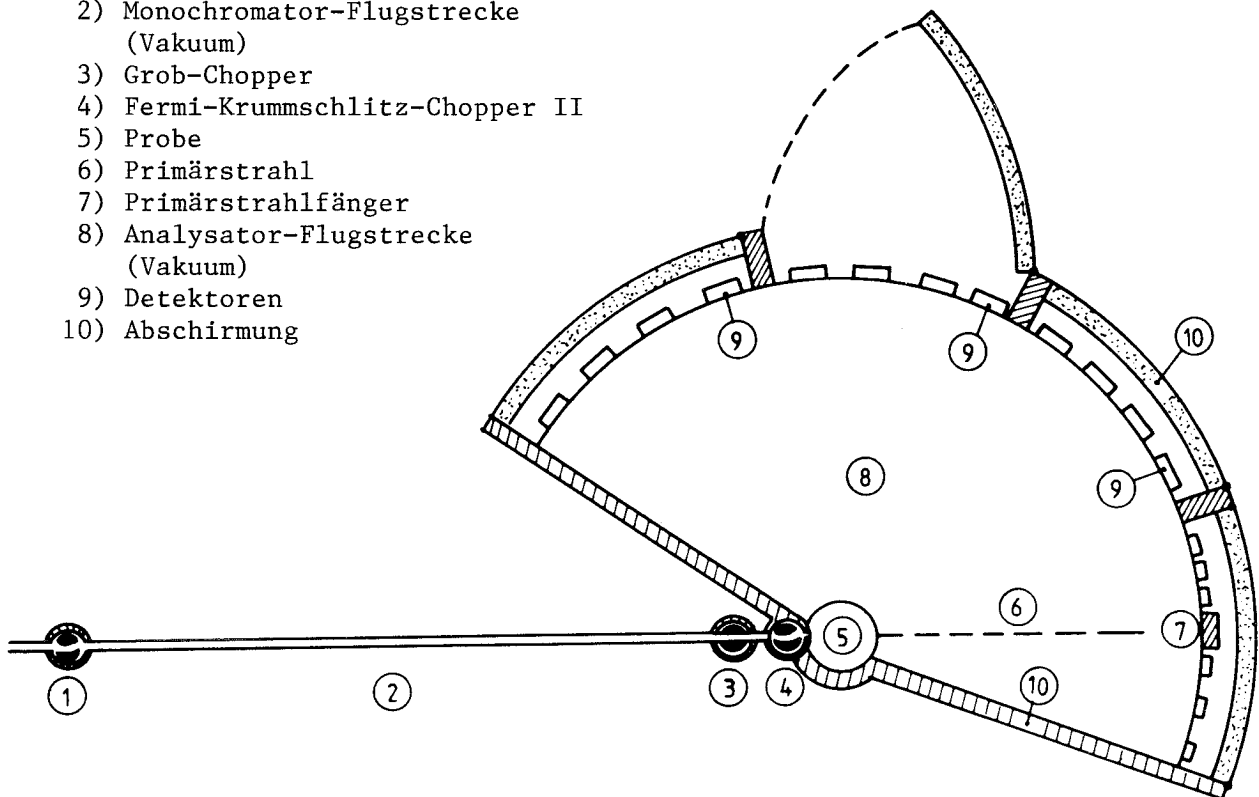


Abb. 2.3:
Chopper-Flugzeitspektrometer (schematisch)

spektrometer nutzen die gepulste Natur einer Spallationsquelle voll aus: bei einem Intensitätsvergleich zwischen Spallationsquelle und Reaktor muß man in diesem Fall den Spitzenfluß der Spallationsquelle mit dem stationären Fluß eines Reaktors vergleichen; außerdem gibt es bei der Spallationsquelle ganz erhebliche Untergrundvorteile: dazu betrachten wir "reguläre" Neutronen, die in einem Puls zur Zeit t_0 auf die Probe treffen und dann elastisch gestreut werden, so daß sie zur Zeit t_1 am Detektor registriert werden; neben diesen "regulären" Neutronen gibt es immer auch vagabundierende schnelle Neutronen, die vielleicht an irgendeiner Abschirmung oder an der Hallenwand elastisch gestreut worden sind (das ist der dominante Streuprozess); diese vagabundierenden Neutronen sind meist sehr schnell, haben eine andere Flugstrecke zurückgelegt und kommen zur Zeit $t \leq t_1$ am Detektor an, d.h. sie liefern Untergrundstreuung auf der Neutronenenergiegewinnseite und in der Nähe der elastischen Linie und sind ein ernsthaftes Problem für quasielastische Neutronenstreuung; jedoch wenige Mikrosekunden nach dem Ende des Pulses sind alle Streuprozesse dieser schnellen Neutronen beendet; nach diesem Zeitpunkt, also im inelastischen Bereich auf der Neutronenenergieverlustseite, sind die Spektren eines Flugzeitspektrometers an einer Spallationsquelle extrem untergrundarm!

Erstaunlich groß ist beim Chopper-Flugzeitspektrometer an Spallationsquellen der Bereich der Einfallsenergie (und damit des möglichen Energieübertrags), der überstrichen werden kann: die Einfallsenergie kann weniger als 50 meV oder mehr als 2 eV betragen*. Dabei wird die Energieauflösung in der Nähe der elastischen Linie natürlich mit steigender Einfallsenergie drastisch schlechter; die Energieauflösung in der Nähe des totalen Energieübertrages dagegen ändert sich nur wenig mit der Einfallsenergie, denn nach nahezu totalem Energieübertrag sind die gestreuten Neutronen sehr langsam, und eine Energiebestimmung über die Flugzeit ist dann sehr genau.

Während man beim Berylliumfilter-Spektrometer große Energieüberträge notwendigerweise bei großen Q-Werten mißt, ist man beim Chopper-Flugzeitspektrometer flexibel: unter kleinem Streuwinkel mißt man bei (relativ) kleinem Q und vermeidet so weitgehend die unerwünschten Multi-

* Man benötigt allerdings jeweils unterschiedliche Chopper-Pakete.

phononbeiträge; unter großem Streuwinkel sind aber natürlich auch große Q-Werte erreichbar; da man alle Streuwinkel mit Detektoren bestücken kann, kann man auch die Q-Abhängigkeit von inelastischen Streuprozessen messen.

2.3.3 Hochauflösendes Rückstreuspektrometer

Abbildung 2.4 zeigt schematisch, wie ein Rückstreuspektrometer [2.13] arbeitet. Die Neutronen kommen aus der kalten Quelle des Reaktors, das Maximum ihrer Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung entspricht $\lambda \approx 6 \text{ \AA}$. Sie treffen auf den Monochromator (Si-111), der die Neutronen mit Wellenlängen um $\lambda = 6,27 \text{ \AA}$ unter $2\theta = 180^\circ$ reflektiert. Die exakte Wellenlänge hängt von der momentanen Geschwindigkeit des Monochromator-Kristalls ab: der Doppler-Antrieb erzeugt in gleicher Weise wie ein Mößbauer-Antrieb ein Energiespektrum, das hier etwa $\pm 10 \text{ \mu eV}$ umfaßt. Alle reflektierten Neutronen werden vom Graphit-Kristall (unmittelbar neben dem einfallenden Neutronenstrahl montiert) auf die Probe gelenkt. Von dort werden sie gestreut und treffen auf die Analysatorplatten: Hohlkugelsegmente mit dem Fokus kurz hinter der Probe, die - ebenso wie die Monochromatorplatte - mit perfekten Si-(111)-Einkristallscheiben beklebt sind. Die Neutronen, die durch Energiegewinn oder -verlust beim Streuprozess genau die Wellenlänge $6,27 \text{ \AA}$ bekommen haben, werden am Analysator-Kristall um 180° reflektiert, durchfliegen die Probe ein zweites Mal und treffen auf den zu dem jeweiligen Analysator gehörenden Detektor, wo sie gezählt werden. Der Chopper hat nur eine Hilfsfunktion: durch ihn werden die auf die Probe treffenden Neutronen gepulst; die Neutronen, die direkt in die Detektoren gestreut werden, können aufgrund ihrer kürzeren Flugzeit von den an den Analysator-Kristallen reflektierten Neutronen unterschieden werden, sie werden nicht mitgezählt.

Durch Differenzieren der Braggschen Gleichung

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

ergibt sich mit $\Delta E/E = 2 \Delta \lambda/\lambda$ ein Ausdruck für die Primärenergieauflösung des Rückstreuspektrometers:

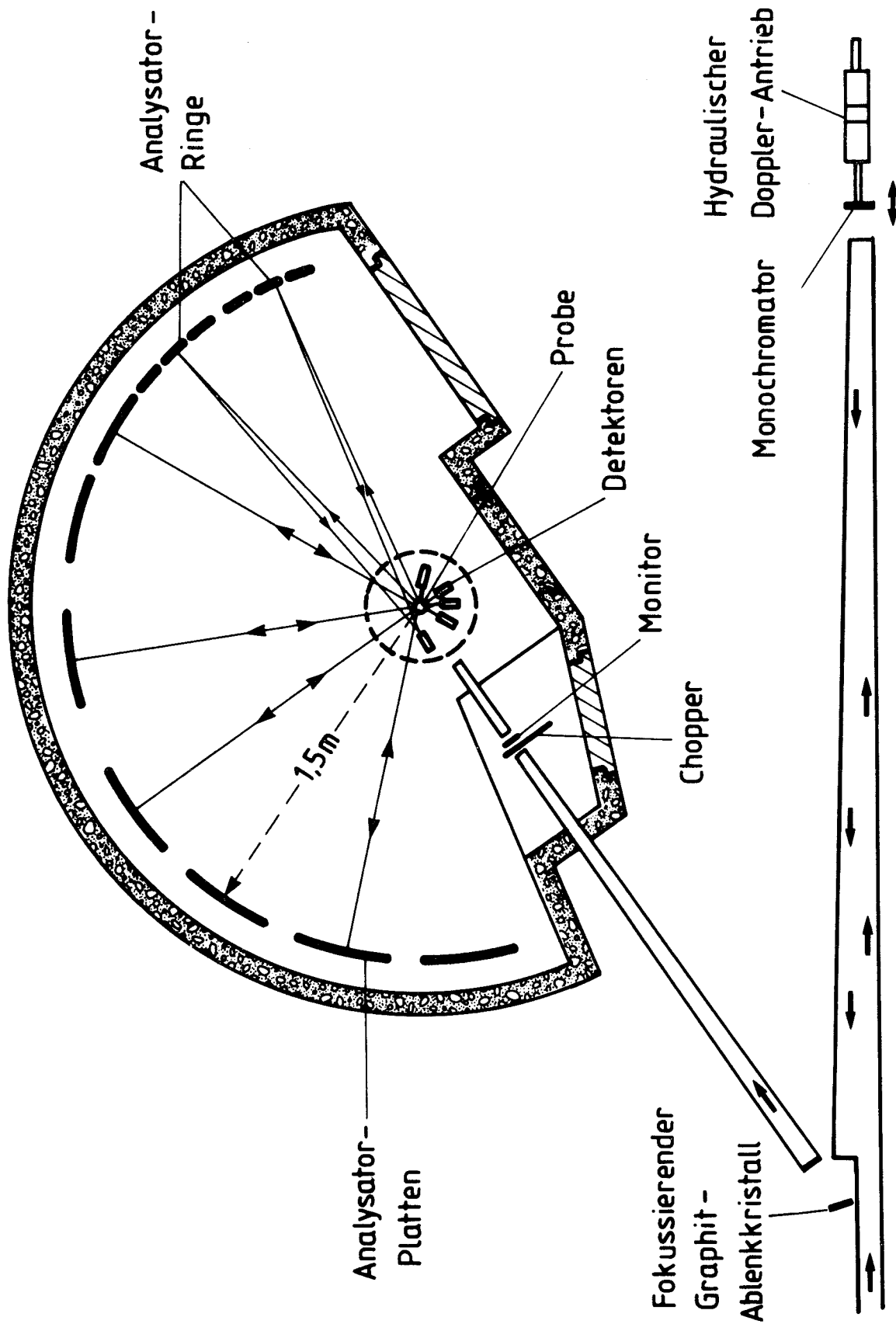


Abb. 2.4: Hochauflösendes Rückstreuungsspektrometer (schematisch)

$$\frac{\Delta E_o}{E_o} = 2 \cot \theta \Delta \theta + 2 \frac{\Delta d}{d} . \quad (2.3)$$

$\Delta \theta$ ist die Abweichung des Streuwinkels von 90° , die wir mit der Winkeldivergenz der Neutronen im Neutronenleiter identifizieren und konservativ abschätzen mit dem Glanzwinkel der Totalreflexion. Für Ni als Aufdampfmateriale im Neutronenleiter ist nach Gl. 2.1

$$\Delta \theta = \gamma_c = \lambda(\text{\AA}) \cdot 1,73 \cdot 10^{-3} \text{ rad}, \quad (2.4)$$

d.h. für $\lambda = 6,27 \text{ \AA}$ ergibt sich $\Delta \theta = 0,01085 \text{ rad}$. Der Streuwinkel variiert im Bereich $90^\circ - \gamma_c \leq \theta \leq 90^\circ$, so daß sich für einen mittleren Streuwinkel $90 - \frac{1}{2} \gamma_c$ durch Reihenentwicklung $\cot \theta = \gamma_c/2$ abschätzen läßt. Somit ergibt sich

$$\frac{\Delta E_o}{E_o} = \gamma_c^2 + 2 \frac{\Delta d}{d} . \quad (2.5)$$

Der Term $\Delta d/d$ ist ein Maß für die Unschärfe des Netzebenenabstandes bzw. für die primäre Extinktion /1.11/ im Kristall. Eine einzelne Netzebene reflektiert etwa 10^{-5} des Primärstrahls, d.h. 10^5 Netzebenen tragen zur Interferenz bei, obwohl gute Kristalle über noch weitere Bereiche perfekt sind. Deshalb ist die Genauigkeit $\Delta d/d$ auf etwa 10^{-5} begrenzt; für Si-111 beträgt die primäre Extinktion $3 \cdot 10^{-5} / 2.14/$.

Bei herkömmlichen Kristallspektrometern wird die Auflösung allein durch den ersten Term in Gl. (2.3) bestimmt und ist von der Größenordnung 10^{-2} . Durch Wahl des größtmöglichen Bragg-Winkels (Rückstreuung) sowohl am Monochromator als auch am Analysator wird die gute Energieauflösung des Rückstreuungsspektrometers erreicht. Einsetzen der angegebenen Werte für $\cot \theta_o$, $\Delta \theta_o$ und $\Delta d/d$ liefert mit $E_o = 2,03 \text{ meV}$ für $\lambda = 6,27 \text{ \AA}$ eine obere Grenze für die Primärauflösung:

$$\Delta E_o = 1,18 \cdot 10^{-4} E_o + 6 \cdot 10^{-5} E_o \quad (2.6)$$

$$\Delta E_o \approx 0,36 \text{ } \mu\text{eV} \quad \text{FWHM} .$$

Sekundärseitig ergibt sich die Energieauflösung aus dem Analysatorwinkel θ_1 , dem Öffnungswinkel des Detektors $\Delta \theta_1 \approx 0,02 \text{ rad}$ und derselben primären Extinktion. ΔE_1 ist von der gleichen Größenordnung wie ΔE_o ,

solange man exakt in Rückstreuung arbeitet ($\theta_1 = 90^\circ$). Häufig ist es aber aus Platzmangel unvermeidlich, bei der Justierung des Spektrometers einige Detektoren versetzt anzuordnen. Geringfügige Abweichungen von den Rückstreubedingungen bewirken eine deutliche Verschlechterung der Auflösung.

Experimentell sind am alten Jülicher Rückstreuspektrometer unter optimalen Bedingungen $0,3 \mu\text{eV}$ FWHM erreicht worden. Am neuen Jülicher Rückstreuspektrometer (Inbetriebnahme Sommer 1986) erwarten wir eine schlechtere Auflösung, denn die neuen Neutronenleiter sind aus Intensitätsgründen nicht mit natürlichem Ni, sondern mit ^{58}Ni bedampft worden. Der Glanzwinkel der Neutronentotalreflexion ist etwa 1,2 mal so groß wie bei natürlichem Ni, d.h. die (auflösungsbestimmende) Winkeldivergenz der Neutronen am Monochromator ist höher als früher.

Durch die Wahl des Braggischen Winkels von 90° ist es möglich, trotz relativ hoher Divergenz des einfallenden Neutronenstrahls die scharfe Energieauflösung zu erreichen; die Energiebreite ist also (in erster Ordnung) von der Divergenz entkoppelt (siehe Gl. 2.5). Nur dadurch kann man hohe Auflösungen erzielen, ohne die Intensität am Detektor bis zur Unmeßbarkeit zu verringern /2.15/. Da das Streugesetz der am Rückstreuspektrometer zu untersuchenden Phänomene (Diffusion, Rotation, Rotationstunneln) in der Regel nur eine schwache Q-Abhängigkeit besitzt, verzichtet man durch das Anbringen großer Analysatorplatten, die einen Winkelbereich zwischen 5° (bei kleinen Streuwinkeln) und 15° (bei großen Streuwinkeln) abdecken, ganz bewußt auf eine gute Q-Auflösung, um Intensität zu gewinnen.

2.3.4 Neuentwicklungen am neuen Jülicher Rückstreuspektrometer

Das Entwicklungspotential des Rückstreuspektrometers ist noch längst nicht erschöpft, wie u.a. das Jülicher Rückstreuspektrometer zeigt, dessen Neubau unter der Federführung des Autors kurz vor der Vollendung steht. An den bisherigen Ausführungen sind der Dopplerantrieb, der Ablenkkrystall und das Neutronenleiterstück zwischen Ablenkkrystall und Probe verbesserungsfähig.

Der bisher verwandte Dopplerantrieb war ein elektrisch angetriebener Hubkolbenmotor (zweckentfremdeter Rasenmähermotor), auf dessen Kolben die Monochromatorplatte befestigt war. Das Geschwindigkeitsprofil eines solchen Motors ist in Abb. 2.5a gezeigt: es ist nahezu sinusförmig, große positive und negative Geschwindigkeiten kommen besonders häufig vor. Als Folge davon weist das Monitorspektrum hohe Intensitäten an beiden Rändern auf, d.h. bei großen positiven und negativen Energieüberträgen wird mit hoher statistischer Genauigkeit gemessen, in der Nähe der elastischen Linie ist die Intensität wesentlich geringer. Dieses Manko weist unser neuentwickelter hydraulischer Dopplerantrieb nicht auf /2.16/. Seine drei Hauptkomponenten sind ein Servo-Zylinder-System, ein Kompressor-System (beides von der Firma Rexroth GmbH, Lohr a.M.) und ein elektronisches Kontroll-System. Die Geschwindigkeit dieses Doppler-Antriebs wird nicht über eine Geschwindigkeitsregelung geregelt, sondern über eine Positionsregelung für den Kolben des Servozylinders. Die jeweiligen Positions-IST-Werte werden von einem Ultraschallaufnehmer dem PID-Positionsregler gemeldet. Die Positions-SOLL-Werte an 1024 Zeitinkrementen während einer Halbperiode der Kolbenbewegung liefert ein Microprozessor. Zu Beginn

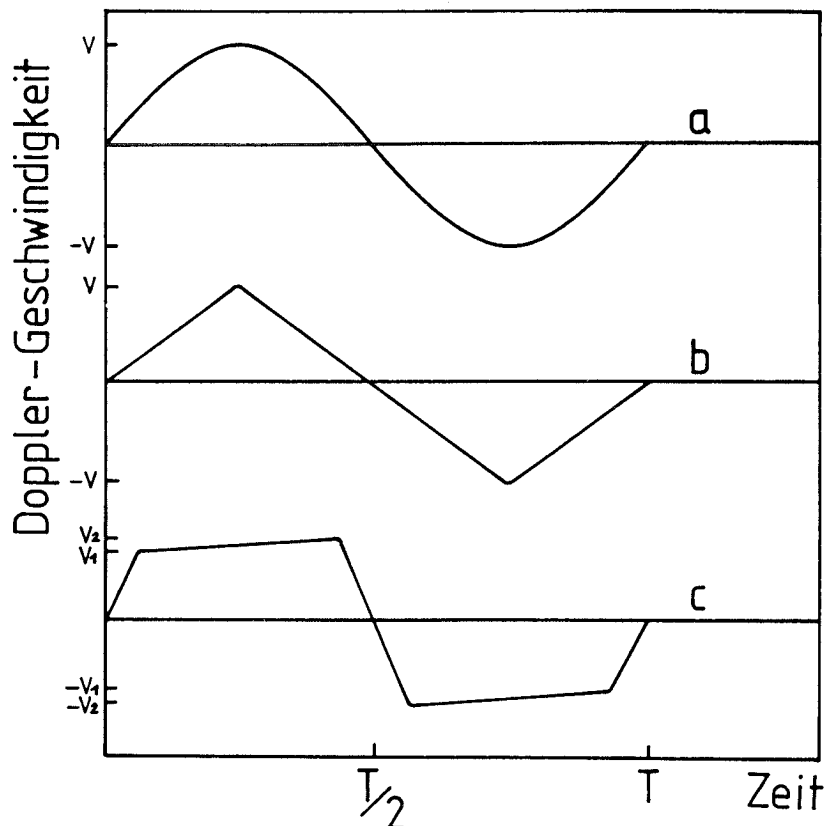


Abb. 2.5: Eine Periode des Doppler-Geschwindigkeitsprofils

- a) konventioneller Kurbelwellenantrieb
- b) hydraulischer Antrieb, gleichförmige Geschwindigkeitsverteilung
- c) hydraulischer Antrieb, ausgewählter Geschwindigkeitsbereich

einer Messung wird der Microprozessor über den Prozeßrechner des Rückstreuспекrometers (MicroVAX II) entsprechend den Meßanforderungen programmiert. Der Prozeßrechner berechnet also für ein gewünschtes Geschwindigkeitsprofil mit einem vorgegebenen maximalen Energieübertrag die 1024 Soll-Positionen aus; er berücksichtigt automatisch die Randbedingungen (maximaler Hub, maximale Geschwindigkeit usw.) und macht ggf. Fehlermeldungen. Durch diese Arbeitsteilung zwischen Mikroprozessor und Prozeßrechner wird der Prozeßrechner von Routinearbeit entlastet. Die beiden Haupteinsatzgebiete des Rückstreuспекrometers sind quasielastische Neutronenstreuung zur Untersuchung langsamer Diffusionsvorgänge und inelastische Neutronenstreuung bei kleinsten Energieüberträgen (z.B. beim Rotationstunneln). Für beide Gebiete weist der hydraulische Dopplerantrieb beträchtliche Vorteile verglichen mit seinen mechanischen Vorgängern auf. Das verdeutlicht Abb. 2.5. Der Experimentator kann einen wesentlich höheren Anteil seiner Meßzeit bei den von ihm gewünschten Energieüberträgen messen. Auf diese Weise kann die statistische Genauigkeit in den interessierenden Bereichen des Spektrums deutlich verbessert werden. Standard-Betriebsweisen des neuen Doppler-Antriebs werden das Dreiecksgeschwindigkeitsprofil sein (jede Geschwindigkeit kommt gleich häufig vor, Abb. 2.5b) sowie das trapezförmige Geschwindigkeitsprofil, das eine bevorzugte Datenaufnahme in ausgewählten Bereichen des Spektrums erlaubt (z.B. bei Dopplergeschwindigkeiten, die $-E_2 \leq h\omega \leq E_1$ und $E_1 \leq h\omega \leq E_2$ entsprechen) und damit z.B. die genaue Untersuchung bestimmter Tunnel-Peaks ermöglicht.

Die zweite verbesserungsfähige Komponente ist der Graphit-Ablenkkristall: Abb. 2.4 zeigt, daß er neben dem eigentlichen Strahl des Neutronenleiters steht. Das hat drei Nachteile:

- i) der Neutronenleiter zwischen Ablenkkristall und Dopplerantrieb ist einseitig konisch; daher werden viele Neutronen auf die (in Flugrichtung) linke Seite des Neutronenleiters mit einem Winkel auftreffen, der größer als der kritische Winkel der Totalreflexion ist; als Ergebnis einer Monte-Carlo-Rechnung ergibt sich ein Verlust von 30 % (!) der Neutronen, und zwar nicht nur für das Rückstreuспекrometer selbst, sondern für alle weiteren stromabwärts gelegenen Spektrometer;

- ii) fast die Hälfte der vom Monochromatorkristall reflektierten Neutronen trifft nicht auf den Ablenkkristall, sondern fliegt über den Neutronenleiter in den Reaktor zurück;
- iii) der Streuwinkel 2θ am Monochromator ist nicht genau 180° ; das bedeutet eine gewisse Verschlechterung der Auflösung.

Abhilfe würde man dadurch erreichen, daß man den Ablenkkristall in den Primärstrahl des Neutronenleiters stellt (und dann natürlich das konische Stück durch ein gerades Stück Neutronenleiter ersetzt). Der Ablenkkristall muß dann aber periodisch verkippt werden, so daß für die für das Rückstreuспекrometer geeigneten Neutronen mit $\lambda \approx 6,27 \text{ \AA}$ auf dem Hinweg zum Monochromator der Ablenkkristall gerade soweit verkippt ist, daß die Bragg-Bedingung nicht erfüllt ist. Auf dem Rückweg vom Monochromator würden diese Neutronen dann den Ablenkkristall in seiner Sollposition antreffen und von ihm auf die Probe gelenkt werden. Ein periodisch kippbarer Ablenkkristall würde also die Intensität an der Probe mindestens verdoppeln. Zur Zeit wird in einer Projektstudie die Machbarkeit untersucht und ein Prototyp gebaut.

Die dritte verbesserungsfähige Komponente war das Neutronenleiterstück zwischen Ablenkkristall und Probe. Der Neutronenleiter (am Ablenkkristall) hat einen Querschnitt von $100 \times 70 \text{ mm}^2$ (Höhe $\times$ Breite), während die Probendimension $30 \times 30 \text{ mm}^2$ nicht übersteigen darf, damit die Fokussierbedingung für die Analysator-Hohlkugelsegmente aufrechterhalten bleibt. Aufgabe war es also, die Neutronen vom Querschnitt $100 \times 70 \text{ mm}^2$ auf den Querschnitt $30 \times 30 \text{ mm}^2$ zu bündeln. Das soll mit der auf S. 12 beschriebenen "Antitrompete" bewerkstelligt werden. Die Dimensionierung dieses konischen, mit Superspiegeln bedeckten Neutronenleiterstücks erfolgte mit Hilfe eines Monte-Carlo-Programms von Gähler /2.17/. Man geht von dem Reflektivitätsdiagramm der Abb. 2.6a aus. Neutronen, die mit einem Winkel unterhalb von γ_c , dem kritischen Glanzwinkel für Ni, auf den Superspiegel treffen, werden vollständig reflektiert, zwischen γ_c und $2\gamma_c$ ist die Reflektivität 80 %, oberhalb von $2\gamma_c$ werden die Neutronen absorbiert. Das Eingangsfenster der Antitrompete ist $100 \times 70 \text{ mm}^2$, das Austrittsfenster x^2 wurde variiert, die Probe hat eine Fläche von $30 \times 30 \text{ mm}^2$ und steht in 200 mm Abstand vom Austrittsfenster. Abbildung 2.6b zeigt das Ergebnis der Simulationsrechnung, nämlich den Neutronenflußgewinnfaktor f in Abhängigkeit von der Länge L

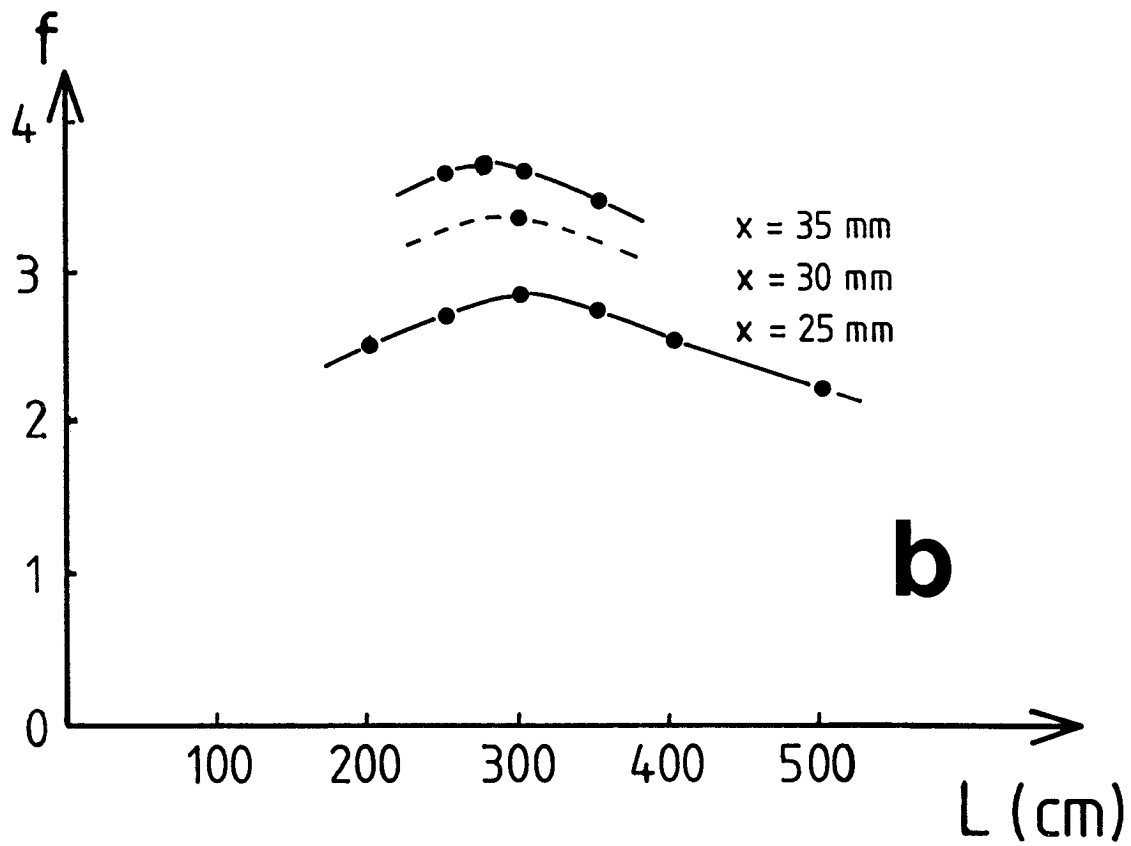
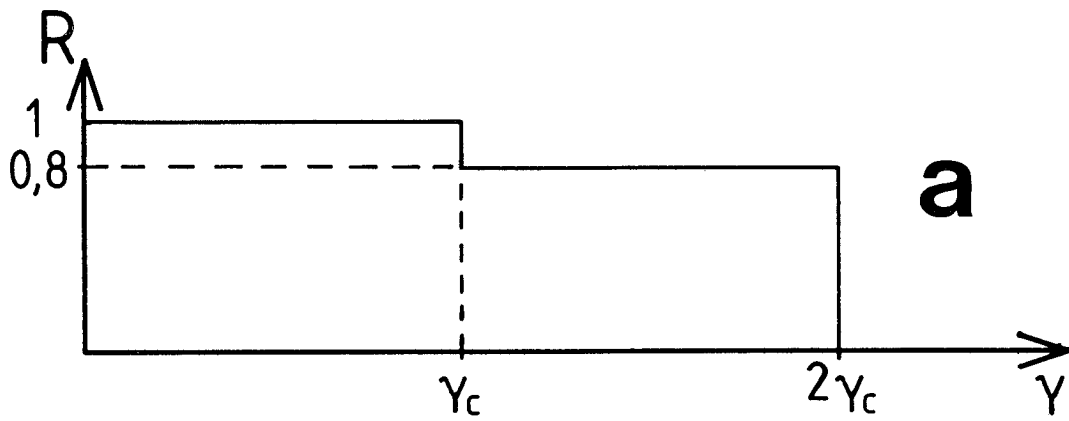


Abb. 2.6:

- a) Reflektivitätsdiagramm eines Superspiegels
 b) Ergebnis der Monte-Carlo-Rechnung

der Antitrompete für verschiedene Austrittsfenster x^2 . Durch die Fokussierung wird die Divergenz des Neutronenstrahls erhöht, aber interessanterweise so, daß die Neutronen nach Austritt aus der Antitrompete zunächst noch zusammenlaufen. Aufgrund dieser Rechnung wurde die Länge der Antitrompete auf 2,75 m und das Austrittsfenster auf $35 \times 35 \text{ mm}^2$ festgelegt.

Zusammenfassend sei bemerkt, daß die in diesem Kapitel angesprochenen apparativen Aspekte der Neutronenstreuung trotz ihrer unvermeidlichen Unvollständigkeit doch deutlich machen, daß die Neutronenstreutechnik gegenwärtig einen Entwicklungsschub erlebt /2.18/. Indem graduelle Auflösungs- oder Intensitätsverbesserungen zustande gebracht werden, können Experimente, die vor kurzem noch undurchführbar erschienen, mit Aussicht auf Erfolg in Angriff genommen werden. Indem durch die Entwicklung neuer Neutronenquellen und neuer Neutronenstreuinstrumente plötzlich neue Bereiche von Energieübertrag, Impulsübertrag oder Energieauflösung zur Verfügung stehen, werden völlig neue Phänomene einer Untersuchung durch die Neutronenstreuung zugänglich gemacht.

3. NEUTRONENBEUGUNG

3.1 Grundlagen

Wir betrachten zunächst die Streuung eines Neutronenstrahls an einem unmagnetischen Atom am Ort R . Der einfallende Strahl kann als ebene Welle $\exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})$ aufgefaßt werden ($\mathbf{r}$ ist der Ortsvektor und $\mathbf{k}_0$ der Wellenvektor). $\mathbf{k}_0$ hat den Betrag $2\pi/\lambda$, wobei λ die de Broglie-Wellenlänge des Neutrons ist. Das Neutron wechselwirkt mit dem Atom über die Kernkräfte (Nukleon-Nukleon Wechselwirkung), und da die Kernaussdehnung wesentlich kleiner als die Wellenlänge des Neutrons ist, ist die Streuung isotrop (s-Streuung). Der totale Streuquerschnitt ist gegeben durch

$$\sigma_{\text{tot}} = 4\pi b^2, \quad (3.1)$$

b ist die Streulänge des Kerns. Wenn wir jetzt zu einem Ensemble von Kernen übergehen, dann müssen wir bei der Neutronenstreuung im Auge behalten, daß b für unterschiedliche Isotope und für unterschiedliche Kernspinzustände unterschiedlich ist (vgl. Abb. 1.2). Jeder Atomkern ist Ausgangspunkt einer kugelförmigen Streuwelle mit der Phase $\exp(i\mathbf{Q}R)$, wobei

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1 \quad (3.2)$$

der Streuvektor ist (Vektor des Impulsübertrages). Die Streubeiträge aller Atome müssen nun phasenrichtig aufaddiert werden, um die Gesamtstreuamplitude zu erhalten. Die Intensität bzw. der differentielle Streuquerschnitt ist durch das Amplitudenquadrat gegeben:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \left| \sum_j b_j \exp(i\mathbf{Q}R_j) \right|^2 = \sum_{i,j} b_i b_j \exp[i\mathbf{Q}(R_i - R_j)] \\ &= \sum_j b_j^2 + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} b_i b_j \exp[i\mathbf{Q}(R_i - R_j)]. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Der erste Term in Gl. 3.3 ist $N\langle b^2 \rangle$; dabei bedeutet N die Anzahl der Atome, und die Klammern $\langle \rangle$ symbolisieren den Mittelwert. Weil es keine Korrelation zwischen b_i und b_j gibt und deshalb $\langle b_i b_j \rangle = \langle b_i \rangle \langle b_j \rangle = \langle b \rangle^2$ gilt, kann der zweite Term umgeschrieben werden zu

$$\begin{aligned}
N\langle b \rangle^2 \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \exp[iQ(R_i - R_j)] &= \\
= -N \langle b \rangle^2 + N\langle b \rangle^2 \sum_{i,j} \exp[iQ(R_i - R_j)], &
\end{aligned} \tag{3.4}$$

wobei $i=j$ wieder in die Summe einbezogen wurde. Zusammen ergibt sich also

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = N (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) + N\langle b \rangle^2 \left| \sum_i \exp(iQR_i) \right|^2. \tag{3.5}$$

Die Streubeträge der einzelnen Atome sind somit zerlegt worden in den mittleren Beitrag $\langle b^2 \rangle$, der für alle Atome gleich ist und der Anlaß zu interferenzfähiger, d.h. kohärenter elastischer Neutronenstreuung gibt, und in den Differenzbeitrag $\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 = \langle (b - \langle b \rangle)^2 \rangle$, der für jedes Atom unterschiedlich ist und Anlaß zu Unordnungsstreuung gibt (inkohärente elastische Neutronenstreuung). Wenn wir einmal vom Effekt des Debye-Waller-Faktors absehen (darauf wird weiter unten eingegangen), ist die inkohärente, elastische Neutronenstreuung isotrop und führt zu einem gleichförmigen Untergrund im Diffraktogramm.

Wir betrachten nun die kohärente elastische Neutronenstreuung an einem periodischen Kristall. Der Atom-Ortsvektor $\underline{R}$ wird aufgeteilt in

$$\underline{R} = \underline{n} + \underline{\rho}, \tag{3.6}$$

wobei $\underline{n}$ der Gittervektor ist, der zu einer bestimmten Elementarzelle führt, und $\underline{\rho}$ der Ortsvektor innerhalb dieser Elementarzelle. Entsprechend wird der differentielle Wirkungsquerschnitt aufgeteilt:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{coh}} &= \left| \sum_j b_j e^{iQR_j} \right|^2 \\
&= \left| \sum_n \exp(iQ\underline{n}) \sum_{\rho} b_{\rho} e^{iQ\underline{\rho}} \right|^2 \\
&= \left| \sum_n \exp(iQ\underline{n}) \right|^2 \cdot \left| \sum_{\rho} b_{\rho} e^{iQ\underline{\rho}} \right|^2.
\end{aligned} \tag{3.7}$$

Der erste Term in dieser Gleichung führt zum Bragg-Gesetz

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (3.8)$$

mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} und dem Streuwinkel 2θ ; hkl sind die Miller-Indizes der entsprechenden Netzebene. Die kohärente elastische Neutronenstreuung bei periodischen Kristallen ist also in den Bragg-Reflexen konzentriert; deren Existenz und deren Lage gibt Auskunft über die Symmetrie und die Abmessungen der Elementarzelle. Der zweite Term in Gl. (3.7) ist der Strukturfaktor. Er bestimmt die Intensität der Bragg-Reflexe. Wenn wir jetzt die magnetische Streuintensität sowie die erforderlichen Korrekturfaktoren hinzunehmen, ergibt sich

$$I_{hkl} = K \cdot j_{hkl} L_{hkl} (F_n^2 + F_m^2). \quad (3.9)$$

K ist ein Skalierungsfaktor, j_{hkl} und L_{hkl} sind Multiplizität und Lorentz-Faktor des entsprechenden Reflexes, und F_n und F_m sind die Strukturfaktoren für die Kernstreuung und die magnetische Streuung. Der Strukturfaktor beschreibt das Streuvermögen des Inhalts einer Elementarzelle und damit deren Aufbau.

Die Kernstreuung beruht, wie gesagt, auf der Wechselwirkung zwischen Neutron und Atomkern und wird durch die Kernstreulänge b beschrieben:

$$F_n = \sum_j b_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}; \quad (3.10)$$

dabei sind x_j , y_j , z_j die fraktionellen Koordinaten des j -ten Atoms in der Elementarzelle; die Summation erfolgt über alle Atome der Elementarzelle. Die Kernstreulänge b ist im Gegensatz zur Röntgenstreulänge unabhängig vom Streuwinkel, weil die Ausdehnung der Atomkerne viel kleiner als die Wellenlänge der Neutronen ist. Ein winkelabhängiger Intensitätsabfall erfolgt lediglich über den Debye-Waller-Faktor

$e^{-2B(\frac{\sin \theta}{\lambda})^2}$ durch die thermische Bewegung der Atome im Kristall, siehe S. 34.

Die magnetische Streuung ist eine klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten des Neutrons und den magnetischen Momenten der ungepaarten Hüllenelektronen. Der (vektorielle) Strukturfaktor der magnetischen Streuung ist gegeben durch

$$\underline{F}_m hkl = \sum_j q_j p_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} ; \quad (3.11)$$

dabei ist p_j die winkelabhängige magnetische Streulänge. Im paramagnetischen Zustand, d.h. oberhalb der Ordnungstemperatur, sind die magnetischen Momente ungeordnet und die magnetische Streuung ist inkohärent (nicht interferenzfähig). Im magnetisch geordneten Zustand dagegen ist infolge der definierten Ausrichtung aller magnetischen Momente $\underline{\mu}$ die Streuung kohärent, und es werden magnetische Bragg-Reflexe beobachtet. Im Falle des Ferro- und Antiferromagnetismus gilt für die magnetische Streulänge

$$p = \frac{e^2}{2m c^2} \cdot \mu_N \cdot \mu \cdot f \quad (3.12)$$

mit der Elementarladung e , dem magnetischen Moment μ_N des Neutrons, der Elektronenmasse m , der Lichtgeschwindigkeit c , dem magnetischen Moment des Atom μ und dem magnetischen Formfaktor f . q ist der magnetische Wechselwirkungsvektor, der eine Beziehung herstellt zwischen der Richtung des magnetischen Moments und der Orientierung der reflektierenden Netzebene hkl :

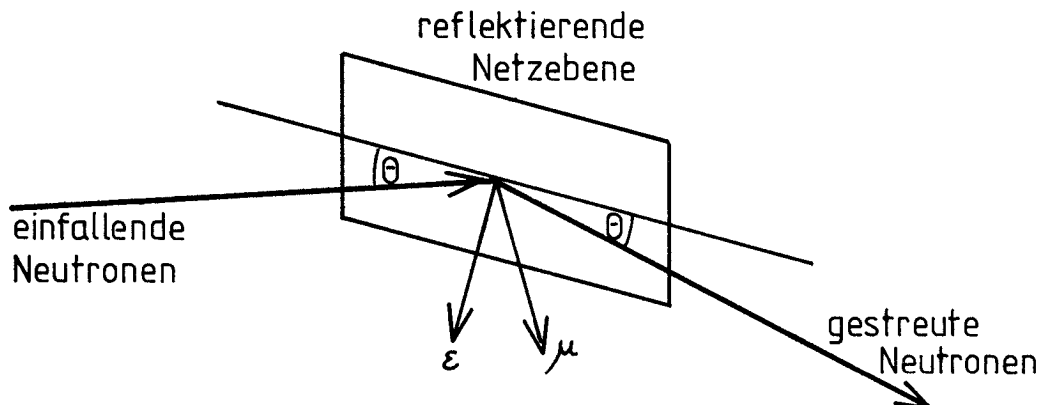


Abb. 3.1: Geometrie der Magnetstreuung

$\underline{\varepsilon} = \underline{Q}/|\underline{Q}|$ ist der Einheitsstreuvektor, d.h. die Normale der reflektierenden Ebene, $\underline{\mu}_e$ der Einheitsvektor in Richtung des magnetischen Momentes $\underline{\mu}$ und α der Winkel zwischen Streuvektor und Momentrichtung. Dann gilt für den magnetischen Wechselwirkungsvektor

$$\underline{q} = \underline{\varepsilon} (\underline{\varepsilon} \cdot \underline{\mu}_e) - \underline{\mu}_e, \quad (3.13)$$

so daß $\underline{q}$ in der Ebene von $\underline{\varepsilon}$ und $\underline{\mu}_e$ liegt, senkrecht auf $\underline{\varepsilon}$ steht und die Größe $\sin\alpha$ hat.

Die Intensität der elastischen (und auch der inelastischen) Streuung wird durch den sogenannten Debye-Waller-Faktor geschwächt, der dadurch entsteht, daß Interferenzeffekte zwischen Atomen auf unterschiedlichen Gitterplätzen durch die thermischen Schwingungen der Atome teilweise thermisch verschmiert werden /3.1/. In dem Debye-Waller-Faktor $\exp(-2W)$ bzw. in dem in der Kristallographie benutzten Temperaturfaktor $\exp(-W)$, mit dem der Strukturfaktor in Gl. (3.9) und (3.10) vor der (gemeinsamen) Quadrierung multipliziert wird, ist W gegeben durch

$$W = \frac{1}{2} \langle (\underline{Q}\underline{u})^2 \rangle, \quad (3.14)$$

dabei ist $\underline{u}$ der Auslenkungsvektor der Schwingung. Für pulverförmige Proben sind $\underline{Q}$ und $\underline{u}$ unkorreliert. Außerdem gilt für elastische Streuung

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta, \quad (3.15)$$

so daß sich Gleichung (3.14) auch schreiben läßt als

$$W = \frac{1}{2} Q^2 \langle u^2 \rangle = B \left(\frac{\sin\theta}{\lambda} \right)^2; \quad (3.16)$$

$\langle u^2 \rangle$ ist das mittlere Verschiebungsquadrat in einer Richtung (nicht das gesamte Verschiebungsquadrat $\langle u_{\text{ges}}^2 \rangle = \langle u_x^2 \rangle + \langle u_y^2 \rangle + \langle u_z^2 \rangle$!) und $B = 8 \pi^2 \langle u^2 \rangle$ ist der in der Kristallographie vielbenutzte "Thermische Faktor". Die Zwischengitterplätze in manchen Metallen bzw. intermetallischen Verbindungen sind teilweise stark anisotrop, so daß es nötig sein kann, bei der Strukturbestimmung für die Berechnung der Intensitäten der Braggreflexe die Anisotropie der Wasserstoffschwingungen zu berücksichtigen. Beim Übergang zu anisotropen thermischen Schwingungen

wird das mittlere Quadrat der Auslenkung $\langle u^2 \rangle$ durch einen symmetrischen Tensor 2. Stufe $\underline{U}$ ersetzt, so daß

$$\langle u_{\text{ges}}^2 \rangle = \sum_i \sum_j U_{ij} s_i s_j ; \quad (3.17)$$

dabei gibt der Einheitsvektor $\underline{s} = (s_1, s_2, s_3)$ die Schwingungsrichtungen an. Der Temperatur-Faktor lautet dann in der Schreibweise der Kristallographie /3.1/:

$$\begin{aligned} \exp(-W) = \exp \big[& -2\pi^2 (a^{*2}U_{11}h^2 + b^{*2}U_{22}k^2 + c^{*2}U_{33}l^2 \\ & + 2a^*b^*U_{12}hk + 2a^*c^*U_{13}hl + 2b^*c^*U_{23}kl) \big] ; \end{aligned} \quad (3.18)$$

dabei sind a^*, b^* und c^* die Konstanten des reziproken Gitters.

Bisher sind alle Strukturen intermetallischer Hydride unter Verwendung pulverförmiger Proben bestimmt worden, denn alle intermetallischen Verbindungen sind spröde und zerfallen aufgrund der starken Volumenerweiterung beim Beladen mit Wasserstoff in ein feines Pulver (siehe Elektronenmikroskopaufnahme Abb. 4.10). In der Pulverdiffraktometrie gibt es zwei grundsätzlich unterschiedliche Auswerteverfahren, nämlich die Strukturverfeinerung auf der Basis integrierter Intensitäten der einzelnen Bragg-Reflexe, die erstmalig 1965 gelang /3.2/, und die Strukturverfeinerung mithilfe eines Simultanfits des gesamten Pulverdiffraktogramms (Rietveld-Profil-Analyse /3.3/).

Bei der Methode der integrierten Intensitäten wird jeder Bragg-Reflex mit einer Gauß*-Kurve beschrieben und durch individuelle Fits, jeweils in schmalen Bereichen von 2θ , die Intensität I^{exp} bestimmt. In der Strukturverfeinerung wird dann das Minimum der folgenden Funktion gesucht.

$$M_I = \sum_{k=1}^{N_B} W_k \left[I_k^{\text{exp}} - I_k \right]^2 ; \quad (3.19)$$

W_k ist das statistische Gewicht, mit der der k-te Bragg-Reflex eingeht, N_B die Anzahl der Bragg-Reflexe, und I_k die Intensität des Strukturmodells nach Gl. (3.9) - (3.11). Diese Methode der integrierten Inten-

* Dies ist die auflösungsbedingte Linienform (Kristallmonochromator). Andere Linienformen sind in Tab. 3.1 zusammengestellt.

sitäten ist problemlos, solange keine Überlappung der einzelnen Bragg-Reflexe auftritt. Andernfalls treten Intensitätskorrelationen auf, die schwierig zu behandeln sind. Inzwischen gibt es einige neuere Entwicklungen auf diesem Gebiet /3.4, 3.5/.

Wegen der im Vergleich zu Röntgendiffraktometern relativ bescheidenen Auflösung der Neutronendiffraktometer und wegen der bei intermetallischen Hydriden aufgrund ihrer häufig relativ niedrigen Symmetrie dicht nebeneinander liegenden Bragg-Reflexe kommt es jedoch oft zur Überlappung von Bragg-Reflexen. Deshalb wird mehr und mehr die Profil-Analyse nach Rietveld benutzt, bei der das gesamte Diffraktogramm simultan gefittet wird und dabei das Minimum der folgenden Funktion bestimmt wird:

$$M_P = \sum_{i=1}^N W_i \left[(Y_i - b) - \sum_{k=1}^{N_B} I_k G_{ik} \right]^2 ; \quad (3.20)$$

N ist die Gesamtzahl der Meßpunkte im Diffraktogramm, Y_i die experimentelle Intensität am Punkt i und $W_i = 1/Y_i$ das Gewicht des i -ten Punktes (Poisson-Statistik). Die Funktion G_{ik} bestimmt die Linienform. In der Neutronendiffraktometrie ist in den meisten Fällen eine normierte Gauß-Funktion eine adäquate Beschreibung, und diese Linienform hat auch Rietveld in seinen Originalarbeiten benutzt. Um bei einem derartigen Simultanfit die Anzahl der Fitparameter (das sind sämtliche Strukturparameter und sämtliche Linienformparameter) zu begrenzen und so Konvergenzschwierigkeiten zu vermeiden, muß die Linienbreite in parameterisierter Form angesetzt werden. Nach Cagliotti et al. /3.6/ kann die Halbwertsbreite H_r als Funktion des halben Streuwinkels θ analytisch beschrieben werden durch

$$H_r = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} . \quad (3.21)$$

Das ist die auflösungsbedingte Linienbreite. Die tatsächliche Linienbreite ergibt sich strenggenommen als Faltung der Auflösungsfunktion mit der Streufunktion der Probe. Ist beispielsweise die Streufunktion Lorentz-förmig, so ergibt sich aus der Faltung mit der Gauß-förmigen Auflösungsfunktion die bekannte Voigt-Funktion. Üblicherweise wird eine solche Faltung jedoch nicht durchgeführt, sondern eine Näherung für die Linienform verwendet. Die sechs verbreitetsten Linienformen ("Profile") /3.7/ sind in Tab. 3.1 zusammengestellt. Für einen kritischen

Tabelle 3.1:
Die häufigsten analytischen Linienformen

Funktion	Name	Symbol	Fit-Parameter
$A_1(k_1) \exp(-x^2/k_1^2)$	Gauß-Funktion	G	k_1
$A_2 [1+k_2(n)x^2]^{-n}$			
$n=1$	Lorentz-Funktion	L	k_2
$n=1,5$	intermediäre Lorentz-Funktion	IL	k_2
$n=2$	modifizierte Lorentz-Funktion	ML	k_2
$A_V(k_1, k_2) \int_{-\infty}^{\infty} L(x') G(x-x') dx'$	Voigt-Funktion	V	k_1, k_2
$A_{p-v}(k_1, k_2, \eta) [\eta L + (1-\eta) G]$	Pseudo-Voigt-Funktion	p-V	k_1, k_2, η
$A_p(a, m) [1+x^2/ma^2]^{-m}$	Pearson VII-Funktion	PVII	a, m

Anmerkung: Die Pearson VII-Funktion ist sehr flexibel und reicht von einer reinen Lorentz-Funktion ($m=1$) bis zu einer reinen Gauß-Funktion ($m=\infty$); die intermediäre und modifizierte Lorentz-Funktion sind als Spezialfälle ebenfalls enthalten.

Vergleich zwischen der Methode der integrierten Intensitäten und der Rietveld-Profil-Analyse wird auf die Literatur /3.8/ verwiesen.

3.2 Das System $Ti_{1.2}Mn_{1.8}/H$

Abbildung 3.2 zeigt das Phasendiagramm des binären Systems Titan-Mangan nach Waterstrat et al. /3.9/. Die hexagonale Laves-Phase fällt durch ihren weiten Homogenitätsbereich auf, der von $Ti_{0.33}Mn_{0.67}$ bis zu $Ti_{0.45}Mn_{0.55}$ reicht. Die stöchiometrische Laves-Phase $TiMn_2$ nimmt keinen Wasserstoff auf /3.10, 3.11/, Wasserstoffabsorption ist nur möglich im nichtstöchiometrischen Konzentrationsbereich $Ti_{0.33+x}Mn_{0.67-x}$ mit $0.07 \leq x \leq 0,12$. Gamo et al. /3.12/ nahmen für Ti/Mn-Legierungen verschiedener Zusammensetzung Wasserstoff-Absorptions- und -Desorptions-

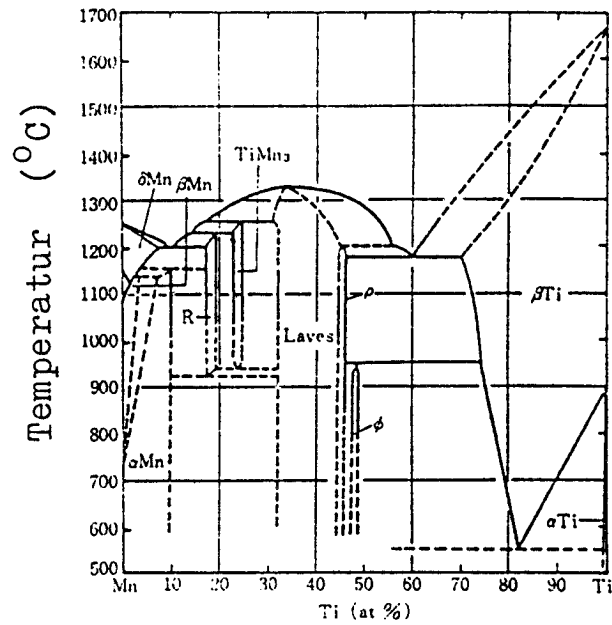


Abb. 3.2:
Phasendiagramm des Systems Titan-Mangan nach Waterstrat et al. /3.9/

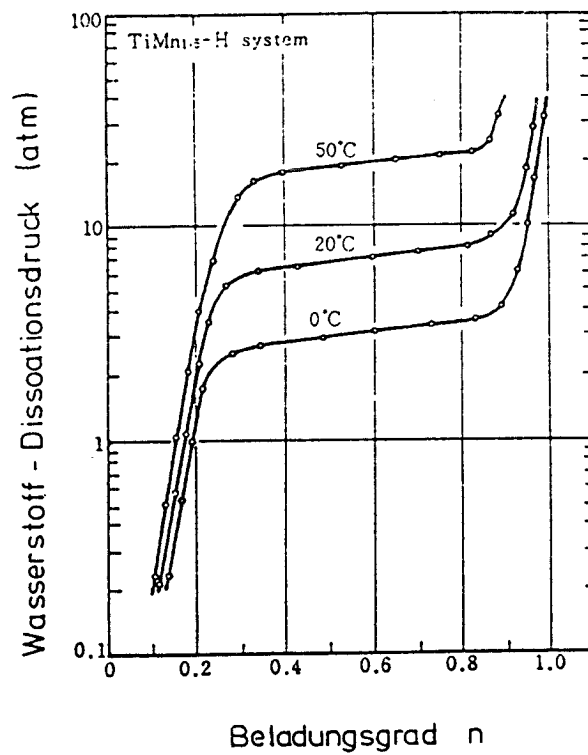


Abb. 3.3:
Desorptionsisothermen von $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}/\text{H}$ /3.12/

isothermen auf und bestimmten daraus wichtige thermodynamische Größen. Besonders die nichtstöchiometrische Laves-Phase $\text{Ti}_{0.40}\text{Mn}_{0.60} = \text{TiMn}_{1.5} = \text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}$, deren Desorptionsisothermen in Abb. 3.3 wiedergegeben sind, eignet sich von ihren thermodynamischen Eigenschaften her ausgezeichnet als Wasserstoffspeicher. Es gibt nur eine eigentliche Hydridphase (β -Phase), bei Raumtemperatur und einem Wasserstoffdruck von 35 bar ist deren Zusammensetzung $\text{Ti}_{0.40}\text{Mn}_{0.60}\text{H}_{0.90}$, das entspricht einer Speicherkapazität von $0,220 \text{ m}^3$ Wasserstoff (N.T.P.)/kg Metall; der Plateaudruck - d.h. der H_2 -Gleichgewichtsdruck über dem α - β -Zweiphasengebiet - ist auch bei 0°C noch merklich höher als 1 bar; $\text{Ti}_{0.40}\text{Mn}_{0.60}\text{H}_n$ bezeichnet man deshalb als "Tieftemperatur-Hydrid"; aus einem Behälter mit $\text{Ti}_{0.40}\text{Mn}_{0.60}$ als Speichermaterial könnte man auch noch unterhalb von 0°C Wasserstoff entnehmen.

Erstaunlicherweise ist für die Wasserstoffbeladung von $\text{Ti}_{0.40}\text{Mn}_{0.60}$ keinerlei Aktivierung erforderlich, Wasserstoff wird bei Raumtemperatur augenblicklich absorbiert. In dieser Hinsicht übertrifft $\text{Ti}_{0.40}\text{Mn}_{0.60}$ die bekannten Wasserstoff-Speichermaterialien TiFe und LaNi_5 . Durch die Wasserstoffbeladung zerfällt $\text{Ti}_{0.40}\text{Mn}_{0.60}$ in ein außerordentlich feines Pulver; in den Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Abb. 4.10 sind neben den großen Rissen feine Haarrisse zu erkennen, die Pulver-Partikel sind kleiner als $1 \mu\text{m}$. Das feine Pulver entzündet sich sofort, wenn es mit Luft in Berührung kommt. Dies läßt sich durch eine spezielle Desaktivierungsbehandlung verhindern: Man kühlt das Hydrid im Reaktionsgefäß (Stahlrohr) unter Wasserstoffdruck mit flüssigem Stickstoff auf 80 K ab; bei dieser Temperatur ist die Wasserstoffdiffusion im Gitter eingefroren, und man kann das umgebende Wasserstoffgas abpumpen. Dann gibt man Sauerstoff auf die weiterhin gekühlte Probe und wartet etwa eine halbe Stunde. Es bildet sich eine dünne Oxidschicht, dadurch ist die Probe versiegelt und deaktiviert; sie desorbiert keinen Wasserstoff und läßt sich problemlos an Luft handhaben. Selbst im Vakuum verliert die Probe erst oberhalb von 200°C Wasserstoff. Die Probenpräparation ist im Zusammenhang mit magnetischen Messungen bereits ausführlich beschrieben worden /3.13/.

Nach seiner "Entdeckung" als Wasserstoff-Speichermaterial ist

$\text{Ti}_{0.40}\text{Mn}_{0.60}$ Gegenstand vieler Untersuchungen geworden. Die anwendungsorientierten Forschungsprojekte galten der Bestimmung von thermodynami-

schen /3.12/ und kinetischen /3.14/ Eigenschaften, seiner Langzeit-Wasserstoffspeicherkapazität /3.15/ und seiner Resistenz gegenüber Verunreinigungen im Wasserstoffgas /3.16/ sowie der Entwicklung eines wirtschaftlichen und reproduzierbaren großtechnischen Herstellungsprozesses /3.17/. Vielkomponentige pseudobinäre Derivate von TiMn_2 wurden vorgeschlagen, wie z.B. $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}$ /3.18/, $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{V}_{0.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}$ /3.19/, $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMn}$ /3.20/ und $\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02}\text{V}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Cr}_{0.05}\text{Mn}_{1.4}$ /3.21/; die sonderbaren Zusammensetzungen sind eine Folge davon, daß es für eine großtechnische Herstellung natürlich viel kostengünstiger ist, wenn man als Ausgangsmaterialien für den Schmelzprozeß nicht reine Metalle einsetzen muß, sondern mehrkomponentige Vorlegierungen verwenden kann. Die erkenntnisorientierten Forschungsprojekte konzentrierten sich verständlicherweise auf das Muttersystem $\text{Ti}_{0.40}\text{Mn}_{0.60}/\text{H}$ und betrafen den Magnetismus /3.13, 3.22, 3.23/, die Kinetik der Wasserstoffabsorption /3.24/, den (mikroskopischen) Mechanismus der Wasserstoffdiffusion /1.16/ (siehe Kap. 4), aktivierungsinduzierte Oberflächenprozesse /3.25, 3.26/ sowie Tritium-Tracer-Experimente /3.27/.

Die von den Japanern benutzte Formel $\text{TiMn}_{1.5}$ /3.12/ impliziert, daß die Abweichung von der AB_2 -Stöchiometrie auf Leerstellen im B-Untergitter zurückzuführen ist. Das widerspricht den Ergebnissen der Dichtemessungen von Waterstrat et al. /3.9/, die darauf hindeuten, daß die Überschuß-Titanatome Manganplätze besetzen. Kürzlich durchgeführte Mößbauer-Effekt-Messungen an $\text{Ti}_{0.40}\text{Mn}_{0.60}$ -Proben, die mit ^{57}Fe dotiert waren /3.23, 3.28/, spezifizieren diese Substitution: die Überschuß-Titan-Atome besetzen vorzugsweise nur einen der beiden kristallographisch unterschiedlichen Manganplätze der hexagonalen Laves-Phase. Mithilfe des im folgenden Abschnitt beschriebenen Neutronenbeugungsexperimentes /1.11/ konnte dieses Substitutionsschema bestätigt werden; daher erscheint uns die Formelbezeichnung $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}$ sinnvoller. Weitere Zielsetzungen bei dem Neutronenbeugungsexperiment war die Bestimmung der Verteilung der D-Atome auf die vorhandenen Zwischengitterplätze sowie der magnetischen Struktur: $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}$ besitzt einen Pauli-Spinparamagnetismus, jedenfalls oberhalb von 1.5 K, das Hydrid jedoch ist unterhalb von 213 K ferromagnetisch /3.13, 3.22, 3.23/. Eine Klassifizierung des Ferromagnetismus als lokalisierter oder als Bandferromagnetismus anhand des Rhodes-Wohlfahrt-Diagramms /3.29/ zeigte, daß das Ti-Mn-Lavesphasenhydrid zur Ausbildung lokalisierter Momente neigt,

die Anlaß zu magnetischer Neutronenstreuung sein sollten. Ein unerwartetes Ergebnis des Neutronenbeugungsexperimentes war die Entdeckung von flüssigkeitsähnlichen Nahordnungseffekten auf dem D-Untergitter.

3.3 Zur Kristall- und Magnetstruktur von $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{D}_3$

Mithilfe des Pulverdiffraktometers D1B /2.9/ am Höchstflußreaktor des Instituts Laue-Langevin in Grenoble wurden Diffraktogramme von TiMn_2 , $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}$ und $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{D}_3$ bei vier Temperaturen zwischen 80 und 240 K aufgenommen. Um ein Überlappen der Bragg-Reflexe möglichst gering zu halten, wurde die relativ große Neutronenwellenlänge $\lambda = 2,5205 \text{ \AA}$ benutzt. Das Meßergebnis für $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}$ ist in Abb. 3.4a dargestellt. Es wurden nur Reflexe beobachtet, die charakteristisch für die hexagonale Laves-Phase sind. Das Beugungsmuster für stöchiometrisches TiMn_2 ist identisch, abgesehen von einer geringfügigen Verschiebung zu größeren Streuwinkeln wegen der kleineren Gitterkonstanten. Ausgangspunkt für die Strukturverfeinerung

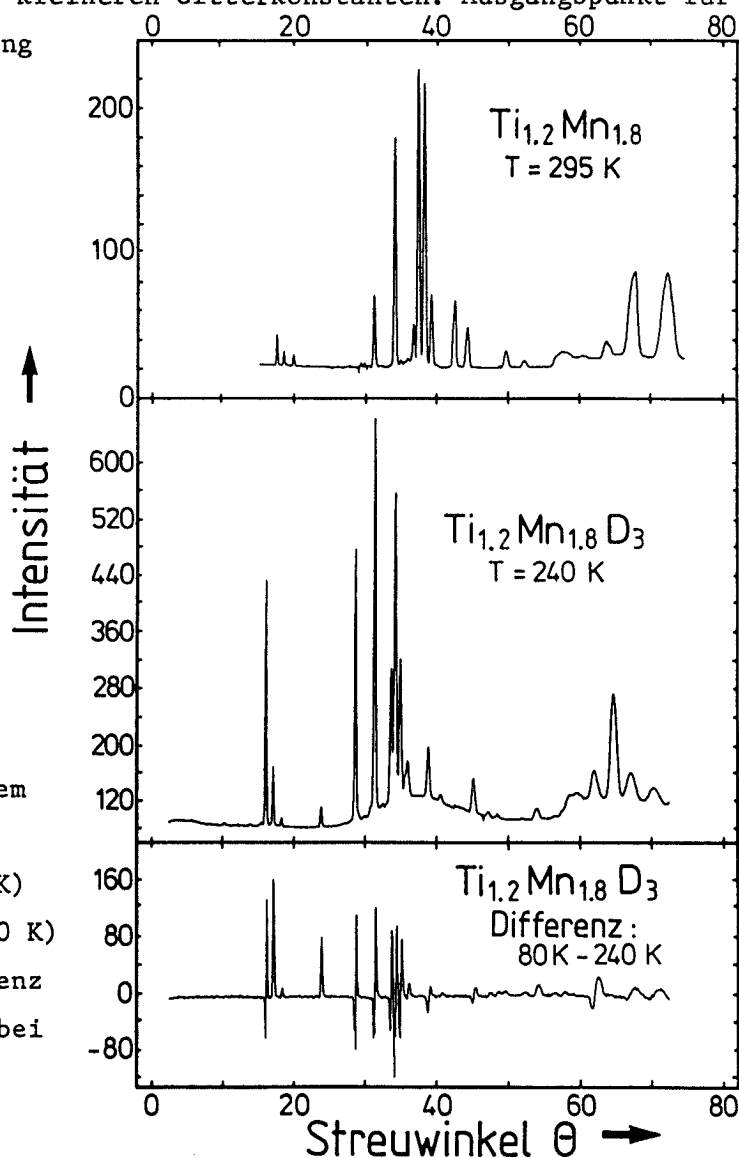


Abb. 3.4:

Neutronendiffraktogramm
von $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}$ und seinem
Deuterid

- a) $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}$ ($T = 295 \text{ K}$)
- b) $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{D}_3$ ($T = 240 \text{ K}$)
- c) $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{D}_3$ (Differenz
der Diffraktogramme bei
80 K und 240 K)

Tab. 3.2:
Metallatom-Positionen in den Intermetallischen Verbindungen
 TiMn_2 und $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}$
Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 194) /3.30/ nach /1.11/

Atom	Position	TiMn_2	$\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}$
Ti	4f	$z = 0.435(1)$ $B = 1.5(6)$	$z = 0.439(1)$ $B = 1.4(6)$
Mn + Ti	2a	Mn only $B = 0.6(6)$	0.3 Mn + 0.2 Ti $B = 0.8(6)$
Mn	6h	$x = 0.827(1)$ $B = 0.7(4)$	$x = 0.833(1)$ $B = 1.3(5)$
		Reliability factor 5.3%	4.8%
		Lattice constants $a_0 = 4.820 \text{ \AA}$ $c_0 = 7.915 \text{ \AA}$	$a_0 = 4.862 \text{ \AA}$ $c_0 = 7.969 \text{ \AA}$

Tab. 3.3:
Mögliche Wasserstoffplätze in dem hexagonalen Laves-Phasen-Deuterid
 $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{D}_3$ nach /1.11/

Site	Environment	Tetrahedron	Crystallographic position
1	1 (Mn + Ti) (2a) 1 Mn (6h) 2 Ti (4f)	Ti_2Mn_2 or Ti_3Mn	$24l; x = 0.041; y = 0.33;$ $z = 0.563$
2	2 Mn (6h) 2 Ti (4f)	Ti_2Mn_2	$12k_1; x = 0.458; y = 2x;$ $z = 0.628$
3	2 Mn (6h) 2 Ti (4f)	Ti_2Mn_2	$6h_1; x = 0.461; y = 2x;$ $z = 1/4$
4	2 Mn (6h) 2 Ti (4f)	Ti_2Mn_2	$6h_2; x = 0.206; y = 2x;$ $z = 1/4$
5	1 (Mn + Ti) (2a) 2 Mn (6h) 1 Ti (4f)	TiMn_3 or Ti_2Mn_2	$12k_2; x = 0.132; y = 2x;$ $z = 0.138$
6	3 Mn (6h) 1 Ti (4f)	TiMn_3	$4f; x = 1/3; y = 2/3;$ $z = 0.665$
7	1 (Mn + Ti) (2a) 3 Mn (6h)	TiMn_3 or Mn_4	$4e; x = 0; y = 0; z = 0.188$

in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Raumgruppe der hexagonalen Laves-Phase) war das Mößbauer-Ergebnis /3.21/, daß die Überschuß-Titanatome nur Manganatome auf den 2a-Plätzen substituieren. Die Methode der integrierten Intensitäten und die Profilanalyse ergaben das gleiche Ergebnis ohne signifikante Unterschiede. Die Elementarzelle (4 Formeleinheiten) und die Positionsparameter sind in Tabelle 3.2 angegeben; Abb. 3.5a zeigt eine Projektion der Struktur auf ihre Basalebene.

Das Diffraktogramm von $Ti_{1.2}Mn_{1.8}$ -Deuterid ist in Abb. 3.4b wiedergegeben. Es zeigt ebenfalls das charakteristische Beugungsmuster der C14-Laves-Phase, d.h. es muß keine Erniedrigung der Symmetrie berücksichtigt werden. Die Reflex-Positionen sind jedoch stark verschoben (eine Folge der durch die Wasserstoffbeladung hervorgerufenen starken Gitteraufweitung) und die Reflexintensitäten sind deutlich anders als beim Wirtsmetall. Das Beugungsmuster der Bragg-Reflexe ist zwei breiten diffusen Banden überlagert mit Intensitätsmaxima bei den Streuwinkeln $\theta = 37^\circ$ und $\theta = 65^\circ$; das entspricht $d = 2,1 \text{ \AA}$ bzw. $d = 1,4 \text{ \AA}$.

Eine Liste der möglichen Tetraeder-Zwischengitterplätze in $Ti_{1.2}Mn_{1.8}D_3$ findet sich in Tab. 3.3; diese Tabelle stützt sich auf die Arbeit von Didisheim et al. an der isotypen Verbindung $ZrMn_2D_3$ /3.31/.

Die Ergebnisse unserer Strukturverfeinerung sind in Tab. 3.4 zusammengestellt, während Tab. 3.5 die interatomaren Abstände enthält. Die wesentlichen Gesichtspunkte sind:

- 1) eine kontinuierliche Verschiebung der Mn(6h)-Mn(6h)-Abstände mit der Temperatur,
- 2) eine Abnahme des Besetzungsgrades der $24l$ -Tetraeder mit abnehmender Temperatur, während die $24k_1$ -Tetraeder aufgefüllt werden (ca. 0,25 Deuteriumatome pro Formeleinheit wechseln nach und nach ihren Platz),
- 3) eine zwar geringe, aber kontinuierliche Verschiebung der Deuteriumatome auf diesen Plätzen (siehe Tab. 3.5); die Abnahme der $24l$ -Besetzung ist verbunden mit einer Abnahme des mittleren D(24l)-Mn(6h)-Abstandes, während eine umgekehrte Tendenz in der Nachbarschaft des D(12k₁)-Platzes zu beobachten ist.

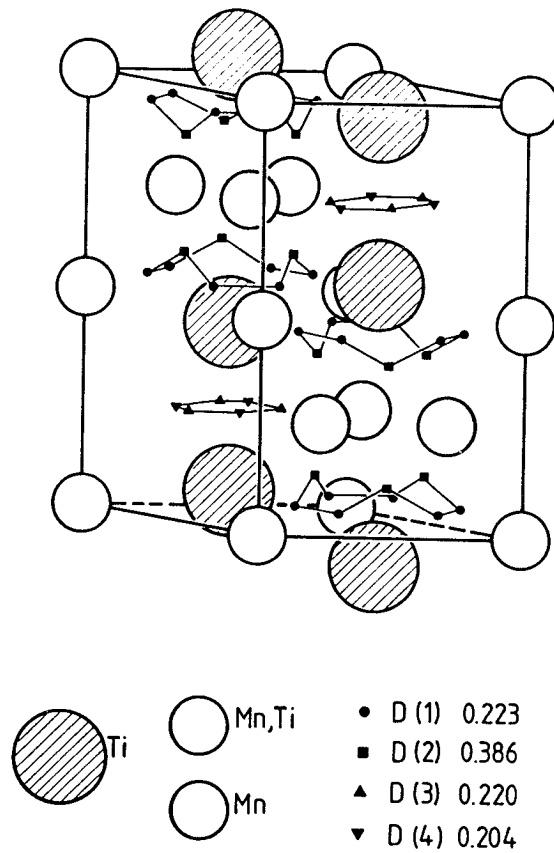
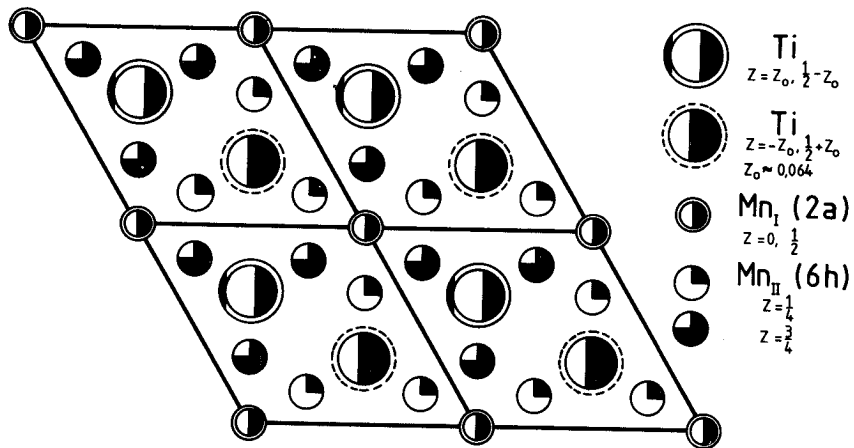


Abb. 3.5:
 a) Struktur der hexagonalen Laves-Phase,
 dargestellt als Projektion auf die Basalebene
 b) Perspektivische Darstellung der Struktur von $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{D}_3$

Tabelle 3.4:
Metallatom- und Deuteriumpositionen sowie Deuteriumbesetzungsgrade n und m
(pro Platz bzw. pro Formeleinheit) in $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{D}_{3.1}$
(Raumgruppe $P6_3/mmc$) nach /1.11/

Atom	Position	Parameters for the following temperatures				
		240 K	190 K	170 K	80 K (nuclear only)	80 K (nuclear + magnetic)
Ti	4f	$z = 0.442(2)$ $B = 2.4(5)$	$z = 0.439(1)$ $B = 2.1(5)$	$z = 0.436(1)$ $B = 1.8(5)$	$z = 0.438(4)$ $B = 2.4(7)$	$z = 0.4357(14)$ $B = 1.9$
0.2 Ti	2a	$B = 2.1(8)$	$B = 1.8(8)$	$B = 1.4(8)$	$B = 2.0(1.0)$	$B = 2.1$
0.3 Mn	6h	$x = 0.826(1)$ $B = 2.3(5)$	$x = 0.834(1)$ $B = 2.0(5)$	$x = 0.840(1)$ $B = 1.7(5)$	$x = 0.846(2)$ $B = 2.3(8)$	$x = 0.8433(8)$ $B = 1.9$
D(1)	24l	$x = 0.0397(4)$ $y = 0.343(1)$ $z = 0.552(1)$ $B = 4.7(5)$ $n = 0.223(4)$ $m = 1.34$	$x = 0.0400(4)$ $y = 0.333(2)$ $z = 0.552(1)$ $B = 4.4(5)$ $n = 0.200(6)$ $m = 1.20$	$x = 0.0397(4)$ $y = 0.324(2)$ $z = 0.552(1)$ $B = 4.1(5)$ $n = 0.193(6)$ $m = 1.16$	$x = 0.053(10)$ $y = 0.307(6)$ $z = 0.543(6)$ $B = 4.7(7)$ $n = 0.179(7)$ $m = 1.02$	$x = 0.0492(34)$ $y = 0.3093(21)$ $z = 0.5478(24)$ $B = 4.8$ $n = 0.183(6)$ $m = 1.10$
D(2)	12k ₁	$x = 0.462(1)$ $z = 0.625(1)$ $B = 4.4(5)$ $n = 0.386(8)$ $m = 1.16$	$x = 0.466(1)$ $z = 0.614(1)$ $B = 4.1(5)$ $n = 0.392(8)$ $m = 1.18$	$x = 0.468(1)$ $z = 0.609(1)$ $B = 3.8(5)$ $n = 0.400(8)$ $m = 1.20$	$x = 0.470(3)$ $z = 0.602(3)$ $B = 4.4(7)$ $n = 0.458(14)$ $m = 1.37$	$x = 0.4700(9)$ $z = 0.6050(13)$ $B = 4.7$ $n = 0.456(12)$ $m = 1.37$
D(3)	6h ₁	$x = 0.451(1)$ $B = 3.1(5)$ $n = 0.220(5)$ $m = 0.33$	$x = 0.451(1)$ $B = 3.1$ $n = 0.236(4)$ $m = 0.35$	$x = 0.451(1)$ $B = 3.1$ $n = 0.240(4)$ $m = 0.36$	$x = 0.451(1)$ $B = 3.1$ $n = 0.224(4)$ $m = 0.33$	$x = 0.451$ $n = 0.260$ $m = 0.39$
D(4)	6h ₂	$x = 0.214(1)$ $B = 3.5(5)$ $n = 0.204(4)$ $m = 0.30$	$x = 0.214(1)$ $B = 3.5$ $n = 0.188(4)$ $m = 0.28$	$x = 0.214(1)$ $B = 3.5$ $n = 0.188(4)$ $m = 0.28$	$x = 0.214(1)$ $B = 3.5$ $n = 0.204(4)$ $m = 0.30$	$x = 0.214$ $n = 0.184$ $m = 0.27$
Deuterium atoms per formula unit		3.13	3.01	3.00	3.02	3.13
Reliability factor R (%)		$R = 2.3$	$R = 2.0$	$R = 2.9$	$R = 7.6$	$R = 3.1$
Lattice constants (Å)						
a_0		5.271	5.258	5.257	5.254	5.254
c_0		8.579	8.577	8.576	8.572	8.572

Tabelle 3.5:
Interatomare Abstände nach /1.11/

<i>Interatomic distances (Å) for the following sites</i>					
	<i>Ti (4f)</i>	<i>Ti + Mn (2a)</i>	<i>Mn (6h)</i>	<i>D (24l)</i>	<i>D (12k₁)</i>
<i>Ti_{1.2}Mn_{1.8}</i>					
<i>Ti (4f)</i>	2.971		2.849		
	3.012	2.849	2.860		
<i>Ti + Mn</i>		3.985			
	2.849	4.862	2.437		
<i>Mn (6h)</i>	2.849		2.431		
	2.860	2.337	2.431		
<i>Ti_{1.2}Mn_{1.8}D₃ (T = 240 K)</i>					
<i>Ti (4f)</i>	3.003		3.015	1.883	1.951
	3.294	3.077	3.106	1.938	1.959
<i>Ti + Mn (2a)</i>		4.289		1.766	
	3.077	5.259	2.667	2.787	2.861
<i>Mn (6h)</i>	3.015		2.514	1.835	1.711
	3.106	2.667	2.745	2.787	2.834
<i>D (24l)</i>				2.836	
				2.981	
				1.386	1.133; 1.858
				1.861; 1.928	2.025
				2.013; 2.094	
					2.744
					2.790
				2.821	2.807
				2.904	2.815
				2.966	2.927
<i>D (12k₁)</i>					1.882
					2.156
					2.487
					3.102
<i>Ti_{1.2}Mn_{1.8}D₃ (T = 80 K)</i>					
<i>Ti (4f)</i>	3.226		3.134	1.969	1.826
	3.198	3.083	3.074	2.081	1.911
<i>Ti + Mn (2a)</i>		4.286		1.570	
	3.083	4.254	2.573	2.792	2.793
<i>Mn (6h)</i>	3.134		2.522	1.821	1.919
	3.074	2.573	2.785	2.733	3.113
<i>D (24l)</i>				2.825	
				3.101	
				1.110	1.234; 1.801
					1.980
				1.723; 1.886	
				2.262; 2.448	2.586
					2.704
				2.935	2.716
				2.976	2.965
					1.822
<i>D (12k₁)</i>					2.156
					2.487

Abbildung 3.5b zeigt eine perspektivische Darstellung der Deuteridstruktur. Die R-Werte, mit denen die Qualität der Strukturverfeinerung beurteilt wird, sind ziemlich gut für die bei 240, 190 und 170 K aufgenommenen Daten ($R < 0,03$). Kleine magnetische Beiträge tragen zur Streuintensität bei 80 K bei ($R = 0,076$). Subtrahiert man vom 80 K-Diffraktogramm das 240 K-Diffraktogramm (Abb. 3.4c), so macht man drei Feststellungen:

- 1) die Untergrundlinie verläuft unterhalb von 0: die magnetische Streuung ist bei 240 K inkohärent und trägt bei dieser Temperatur zum Untergrund bei;
- 2) es gibt keine zusätzliche Bragg-Reflexe bei 80 K;
- 3) die meisten Bragg-Reflexe haben mehr Intensität bei 80 K.

Für die Strukturverfeinerung unter Berücksichtigung der magnetischen Beiträge gehen wir von dem Mößbauer-Ergebnis /3.23/ aus, daß die Titan-Atome auf den 4f-Plätzen und beide Metallatome auf den gemischt besetzten 2a-Plätzen unmagnetisch sind. Die Sättigungsmagnetisierung bei 4,2 K ist $16,18 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ /3,13, 3,22, 3,23/. Das entspricht $0,3 \mu_B$ pro Mn-Atom auf den 6h-Plätzen. Wir machen nun für die Berechnung der magnetischen Intensität der Beugungslinien alternativ zwei Annahmen:

- 1) die magnetischen Momente der (6h)-Mn-Atome sind längs der c-Achse ausgerichtet;
- 2) die magnetischen Momente der (6h)-Mn-Atome liegen in den (00 ℓ)-Ebenen (eine Richtungsbestimmung innerhalb dieser Ebenen ist mit Pulver-Beugungsaufnahmen nicht möglich).

Diese magnetischen Intensitäten (renormiert auf die Beiträge der Kernstreuung) werden von den gemessenen Gesamtintensitäten bei 80 K subtrahiert. Die Verfeinerung der Differenzintensitäten (Tab. 3.4, letzte Spalte) ergibt einen besseren Fit, wenn die magnetischen Momente in die (00 ℓ)-Ebenen gelegt werden. Der R-Wert für diesen Fit ist 3 %, was signifikant besser ist als wenn man die magnetischen Beiträge nicht berücksichtigt.

Wir diskutieren nun zunächst das Substitutionsschema in der intermetallischen Verbindung. Prinzipiell können Leerstellen oder Antistruktur-

atome eine Nichtstöchiometrie bei intermetallischen Verbindungen hervorrufen. Der erste Fall würde der Formel $\text{TiMn}_{1.5}\square_{0.5}$ entsprechen und ist sehr unwahrscheinlich: Beispiele metallischer Legierungen mit derartig großer Leerstellenkonzentration gibt es nicht in der Literatur. Wir konnten diese Möglichkeit auch leicht ausschließen, indem wir eine Strukturverfeinerung unter der Annahme von Leerstellen im B-Untergitter durchführten. Die Leerstellen wurden homogen verteilt, und zwar alternativ entweder auf die 2a- und 6h-Plätze, nur auf die 2a- oder nur auf die 6h-Plätze; in allen diesen drei Fällen ergaben sich R-Werte von 25 %! Es gibt nun zwei Möglichkeiten, die Überschuß-Titanatome auf die 2a- und 6h-Plätze zu verteilen: entweder statistisch auf beide Plätze oder vorzugsweise auf nur einen Platz. Leider kann weder Röntgen- noch Neutronenbeugung in diesem Fall eine definierte Antwort geben, denn für beide Methoden sind die Streulängen von Titan und Mangan sehr ähnlich ($\Delta f/f = 0,12$; $\Delta b/b = 0,055$). Wir müssen uns also auf das Mößbauer-Ergebnis verlassen, daß die Titanatome nicht gleichmäßig auf die beiden kristallographisch unterschiedlichen Manganplätze verteilt sind, sondern vorzugsweise die 2a-Plätze besetzen. Unser niedriger R-Wert von etwa 5 % steht damit in Einklang.

Als nächstes betrachten wir die Deuterium-Besetzungsgrade für die verschiedenen Zwischengitterplätze. Die Laves-Phasen kann man als dichteste Packung von Atomen unterschiedlicher Größe ansehen; diese Strukturen treten nur auf für die Stöchiometrie AB_2 und das Atomradienverhältnis $\sqrt{3/2} = 1,225$ (kleinere Abweichung von beiden Kriterien sind zulässig). Alle Zwischengitterplätze sind Tetraeder, sie werden nach folgenden "Regeln" mit Wasserstoff aufgefüllt:

- 1) Das "chemische Kriterium" besagt, daß von den drei Tetraederplatztypen (A_2B_2 , AB_3 und B_4), falls nur die Komponente A eine hohe Wasserstoffaffinität besitzt, nur die A_2B_2 -Plätze von Wasserstoff besetzt werden (z.B. in ZrMn_2D_3 /3.31/), und daß, falls beide Metalle Hydridbildner sind (z.B. in ThZr_2H_7 und ThTi_2H_6 /3.32/ oder in ZrV_2H_5 /3.33, 3.34/), auch die anderen beiden Plätze besetzt werden und ein entsprechend höherer Wasserstoffgehalt beobachtet wird.

- 2) Die geometrischen Kriterien sind die Ausschließungsregel von Shoemaker und Shoemaker /3.35/, nach der zwei Tetraeder mit einer gemeinsamen Fläche nicht beide gleichzeitig Wasserstoff enthalten können, und die Westlake-Regeln des minimalen Platzradius ($0,40 \text{ \AA}$) und des minimalen H-H-Abstandes ($2,1 \text{ \AA}$) /3.36/.

Elektronische Effekte sind wohl die eigentliche Ursache für diese Gesetzmäßigkeiten: die $2,1 \text{ \AA}$ -Abstandsregel wurde sogar ursprünglich von Switendick aufgrund umfangreicher Bandstrukturechnungen /3.37/ aufgestellt! Unseres Wissens gibt es aber bezüglich elektronischer Eigenschaften weder einfache Regeln noch existieren ausführliche Bandstrukturechnungen für Laves-Phasen-Hydride. Deshalb legen wir die o.a. empirischen Kriterien der nachfolgenden Diskussion zugrunde. Nach unseren Neutronenbeugungsdaten sind nur die 24ℓ -, $12k_1$ -, $6h_1$ - und $6h_2$ -Plätze in $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{D}_3$ mit Deuterium besetzt. Im stöchiometrischen Fall sind alle diese Plätze von zwei Titan- und zwei Manganatomen umgeben. Die Deuteriumatome sind also über 48 Plätze in der Elementarzelle verteilt. Die 40 %-ige Substitution des Mangans durch Titan auf den 2a-Plätzen bedeutet, daß aus einigen der Ti_2Mn_2 -Tetraeder Ti_3Mn -Plätze werden, aus einigen TiMn_3 -Tetraedern werden Ti_2Mn_2 -Plätze, und einige Mn_4 -Tetraeder werden zu TiMn_3 -Plätzen (siehe Tab. 3.3). 40 % der 24ℓ -Plätze werden also durch die Substitution in Ti_3Mn -Plätze umgewandelt. Da durch die Substitution die Gesamtsymmetrie nicht herabgesetzt wird, können wir nur einen mittleren Besetzungsgrad der 24ℓ -Plätze bestimmen; dieser ist merklich höher als im stöchiometrischen Fall, wie aus einem Vergleich von Tab. 3.3 mit der Tab. 1 aus Zitat /3.31/ deutlich wird. Einige der $12k_2$ -Plätze verbessern durch die Substitution ihre Wasserstoffaffinität, indem sie zu Ti_2Mn_2 -Plätzen umgewandelt werden. Diese $12k_2$ -Plätze haben jedoch eine gemeinsame Dreiecksfläche mit zwei schon besetzten 24ℓ -Plätzen der Zusammensetzung Ti_3Mn . Nach dem Ausschließungsprinzip können die $12k_2$ -Plätze deshalb nicht merklich aufgefüllt werden. Die Gesamtzahl der für Wasserstoff zugänglichen Zwischengitterplätze in $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}$ bleibt deshalb 48 und ändert sich nicht durch die Substitution. Obwohl einige der 24ℓ -Plätze in Ti_3Mn -Plätze umgewandelt sind, haben sie doch nicht die höchste Wasserstoff-Affinität, die $12k_1$ -Plätze haben einen erheblich höheren Besetzungsgrad, der weiter ansteigt - hauptsächlich auf Kosten der 24ℓ -Plätze -, wenn die Temperatur sinkt. Sie wirken als Haftstellen für diffundierende Wasserstoff-

atome. In Kap. 4 wird der Diffusionsmechanismus quantitativ untersucht /1.16/. Als ein Ergebnis dieser quasielastischen Neutronenstreustudie wurde die relative Zahl der Haftstellen zu $24,4 \% \pm 6,4 \%$ bestimmt, in vollständiger Übereinstimmung mit der Anzahl der $12k_1$ -Plätze, die 25 % der gesamten 48 Zwischengitterplätze ausmachen. Weiterhin ist bemerkenswert, daß in der quasielastischen Neutronenstudie ein schneller lokaler Bewegungsprozeß entdeckt wurde, der als Hin- und Herspringen auf zwei Zwischengitterplätzen gedeutet wurde. Die Sprunglänge von $1,37 \text{ \AA}$, die dafür bestimmt wurde, entspricht recht gut dem Abstand zwischen benachbarten 24ℓ -Plätzen.

Abschließend kommentieren wir noch die beobachteten Nahordnungseffekte, die sich im Diffraktogramm Abb. 3.4b als den Bragg-Reflexen unterlagerte diffuse flüssigkeitsähnliche Intensitätsmaxima bemerkbar machen. In der einfachsten Näherung könnten diese diffusen Maxima bevorzugten interatomaren Abständen von $2,1$ und $1,4 \text{ \AA}$ zugeschrieben werden. Das erste Maximum entspricht exakt Westlakes H-H-Mindestabstand /3.36/. Der ähnliche mittlere Besetzungsgrad aller zugänglichen Zwischengitterplätze in $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{D}_3$ weist auf einen hohen Grad von Unordnung im D-Untergitter hin, die sicherlich auch dynamische Aspekte aufweist: die Wasserstoff-Diffusion in $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}$ ist verhältnismäßig schnell, siehe Kapitel 4. Bei aller Unordnung und Unrast halten die Wasserstoffatome aber doch immer einen gewissen gegenseitigen Mindestabstand ein. Bei hoher Wasserstoffkonzentration führt dies dann zwangsläufig zu derartigen Nahordnungsphänomenen. Ein ähnliches diffuses Maximum haben Fruchart et al. /3.34/ für $\text{ZrCr}_2\text{D}_{3.5}$ gefunden; in diesem Fall war der bevorzugte D-D-Abstand $2,0 \text{ \AA}$. Das zweite diffuse Maximum in $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{D}_3$ kann keine Streuung zweiter Ordnung zum ersten Maximum sein, weil es nicht bei dem doppelten Q-Wert erscheint. Es könnte sich aber um eine Streuung zweiter Ordnung für einen charakteristischen D-D-Abstand von $2,8 \text{ \AA}$ handeln (zweite Koordinationssphäre). Wie man aus Tab. 3.5 entnehmen kann, gibt es eine Verteilung interatomarer Abstände ($D(24\ell) - D(24\ell)$ und $D(24\ell) - D(12k_1)$) mit Werten um $2,0 \text{ \AA}$ ($1,928$; $2,013$; $2,025$ und $2,094 \text{ \AA}$), die dem ersten Maximum entspricht, sowie eine zweite Verteilung mit Werten um $2,8 \text{ \AA}$ ($2,744$; $2,790$; $2,807$; $2,815$ und $2,821 \text{ \AA}$), die dem zweiten Maximum entspricht. Dies ist eine anschauliche Erklärung der Nahordnungseffekte in konzentrierten intermetallischen Hydriden; für eine mehr quantitative Behandlung verweisen wir auf die Arbeiten des Arbeitskreises von Prof. Somenkov /3.38/.

3.4 Das System LaNi_5/H

Über die Wasserstoffabsorption von LaNi_5 wird 1970 erstmalig in der Literatur berichtet /3.39/. Seitdem sind derartig viele wissenschaftliche Untersuchungen am LaNi_5/H -System durchgeführt worden, daß man es heute als das Prototypsystem für ternäre Metall/Wasserstoff-Systeme ansehen kann, ähnlich wie Pd/H für binäre Metall/Wasserstoff-Systeme. Diese herausragende Stellung verdankt das LaNi_5/H -System seiner Fähigkeit, große Mengen von Wasserstoff in einem für Anwendungszwecke außerordentlich günstigen Temperatur- und Druckbereich zu absorbieren und zu desorbieren; Abb. 3.6 zeigt eine Isothermenschar. Kinetische Hemmungen – ein großes Problem z.B. bei TiFe/H /3.41/ – können durch eine "Aktivierung" leicht beseitigt werden: dazu wird die LaNi_5 -Probe mehreren Beladungs-/Entladungszyklen unterworfen; sie zerfällt dabei in ein feines Pulver; gleichzeitig bilden sich nach Schlapbach /3.42/ Cluster metallischen Nickels auf der Oberfläche, an denen die Dissoziation des H_2 -Moleküls katalysiert wird. Ein Überblick über die Absorptionskinetik des LaNi_5/H -Systems findet sich in Zitat /3.43/. Meist galten die thermodynamischen Untersuchungen dem Verhalten des LaNi_5/H -Systems

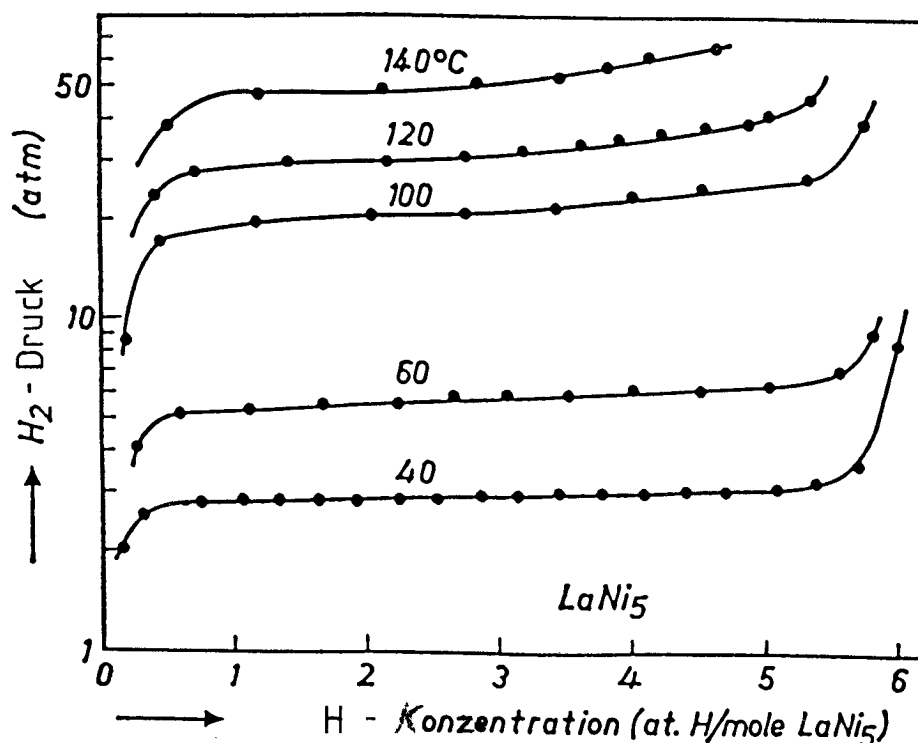


Abb. 3.6:

Druck-Konzentrations-Isothermen bei verschiedenen Temperaturen für das System LaNi_5/H

im Zweiphasengebiet (d.h. dem Plateaudruck) und der Bestimmung der maximalen Wasserstofflöslichkeit /3.39, 3.44, 3.45/. Interessante Anomalien gibt es aber in der α -Phase, der verdünnten Lösung von Wasserstoff in LaNi_5 , wo starke positive Abweichungen vom Sieverts-Gesetz ($p_{\text{H}_2}^{1/2} = K_{\text{S}} C_{\text{H}}$) auftreten. Druck-Konzentrations-Isothermen (p-c-T-Daten) /3.46, 3.47/ und kalorimetrische Messungen /3.48, 3.49/ konnten mit einem Haftstellenmodell /3.47/ interpretiert werden, das davon ausgeht, daß die durch die Aktivierung induzierten Defekte - nämlich die Bildung von La-Clustern, sei es an der Oberfläche, sei es im Inneren - eine viel höhere Wasserstoffaffinität aufweisen als das intakte LaNi_5 /3.49/. Mittlerweile konnten Lynch und Reilly /3.50/ zeigen, daß für spannungs- und defektfreie un-aktivierte $\text{LaNi}_5\text{H}_\alpha$ -Proben, die niemals einen α - β -Phasenübergang erlebt haben, das Sieverts-Gesetz streng gültig ist. In Einklang damit ist die beobachtete unterschiedliche maximale Löslichkeit in der α -Phase, die für aktivierte Proben etwa der Zusammensetzung $\text{LaNi}_5\text{H}_{0.35}$ /3.46/ und für unaktivierte Proben etwa $\text{LaNi}_5\text{H}_{0.1}$ /3.50/ entspricht. Als weitere reine Grundlagenforschungsarbeit am LaNi_5/H -System nennen wir die Tieftemperaturwärmekapazitätsmessungen von Ohlendorf und Flotow /3.51/ und die magnetischen Messungen von Schlapbach /3.52/. Die Literatur über die Wasserstoffdiffusion und die Wasserstoffschwingungen diskutieren wir in Kap. 4 und 5. Anwendungsorientierte Arbeiten betreffen den Einsatz von LaNi_5 und Derivaten (La und Ni werden ganz oder teilweise durch Mischmetall bzw. Al oder Mn ersetzt) unter anderem in Wasserstoffspeichern /3.53/, Wärmepumpen /3.54/, Batterien /3.55/ und Wasserpumpen /3.56/.

Trotz dieser vielen Arbeiten über LaNi_5/H gab es in der Literatur keine Einigkeit über die Struktur von LaNi_5 -Hydrid. LaNi_5 bildet ein hexagonales Gitter vom CaCu_5 -Typ (Raumgruppe $P6/\text{mmm}$), das man als Schichtstruktur ansehen kann (Abb. 3.7): Die Basalebene wird von La und Ni auf den 1a- und 2c-Plätzen gebildet, die (002)-Ebene ist eine reine Nickelschicht mit Ni auf 3g-Plätzen. In der α -Phase werden nach Neutronenbeugungsuntersuchungen von Fischer et al. /3.57/ nur die 3f-Oktaederplätze von Wasserstoff besetzt, während eigene Messungen mithilfe der Neutronenschwingungsspektroskopie /3.58/ (siehe Kap. 5.2) anzeigen, daß zusätzlich auch die 6m-Tetraederplätze besetzt sind, wie in Abb. 3.7 eingezeichnet. Der Homogenitätsbereich der β -Phase beginnt bei Raumtemperatur bei $\text{LaNi}_5\text{H}_{5.8}$ /3.39/ und erstreckt sich mindestens bis LaNi_5H_7 ; ob das Hydrid $\text{LaNi}_5\text{H}_{8.35}$ mit einem Gleichgewichtsdruck von 1650 bar /3.59/ auch

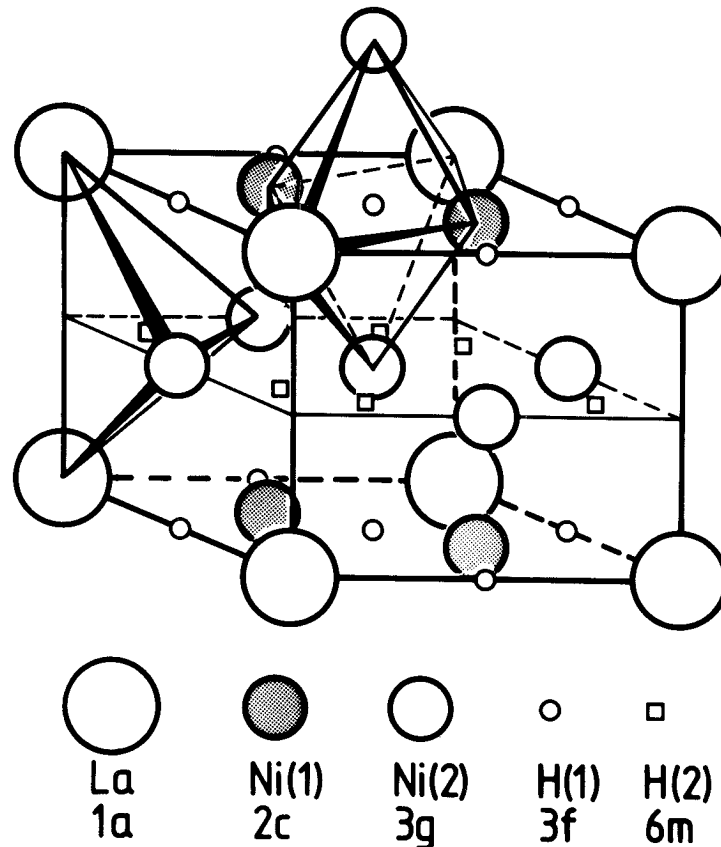


Abb. 3.7:
Struktur der α -Phase des LaNi_5/H -Systems

noch die β -Phase ist, ist unklar. Für die Struktur der β -Phase gab es im wesentlichen zwei Modelle als Ergebnis von Neutronenbeugungsstudien. In dem Modell einer französischen Gruppe /3.60/ (Abb. 3.8b) behält das Hydrid die Symmetrie des hexagonalen Wirtsgitters mit der Raumgruppe $P6/\text{mm}$. In diesem Modell ist der Wasserstoff über fünf Platztypen verteilt mit Besetzungsgraden zwischen 0,1 und 0,3 (Fünf-Platz-Modell). Die Plätze haben hohe Multiplizitäten, was zu 37 Gleichgewichtspositionen führt, die teilweise nur $0,5 \text{ \AA}$ voneinander entfernt sind. Das andere Strukturmodell (Raumgruppe $P31\text{m}$) /3.61/ (Abb. 3.8a) ist weniger kompliziert; es erfordert eine Erniedrigung der Symmetrie im Vergleich zum Wirtsgitter, obwohl es in den Beugungsdaten keinen Hinweis darauf gibt, daß eine derartige Symmetrieänderung nötig ist. Nachfolgende Strukturverfeinerungen /3.62, 3.63/ haben bestätigt, daß beobachtete und berechnete Intensitäten recht gut übereinstimmen. In diesem Modell sind die Wasserstoffatome über zwei Zwischengitterplätze verteilt (Zwei-Platz-Modell): der Oktaederplatz La_2Ni_4 ist voll besetzt, der Tetraederplatz La_2Ni_2 halb-besetzt. Beide Strukturmodelle werden in Abb. 3.8 miteinander verglichen. Die Kontroverse über die Struktur des LaNi_5H_6 trat besonders deutlich

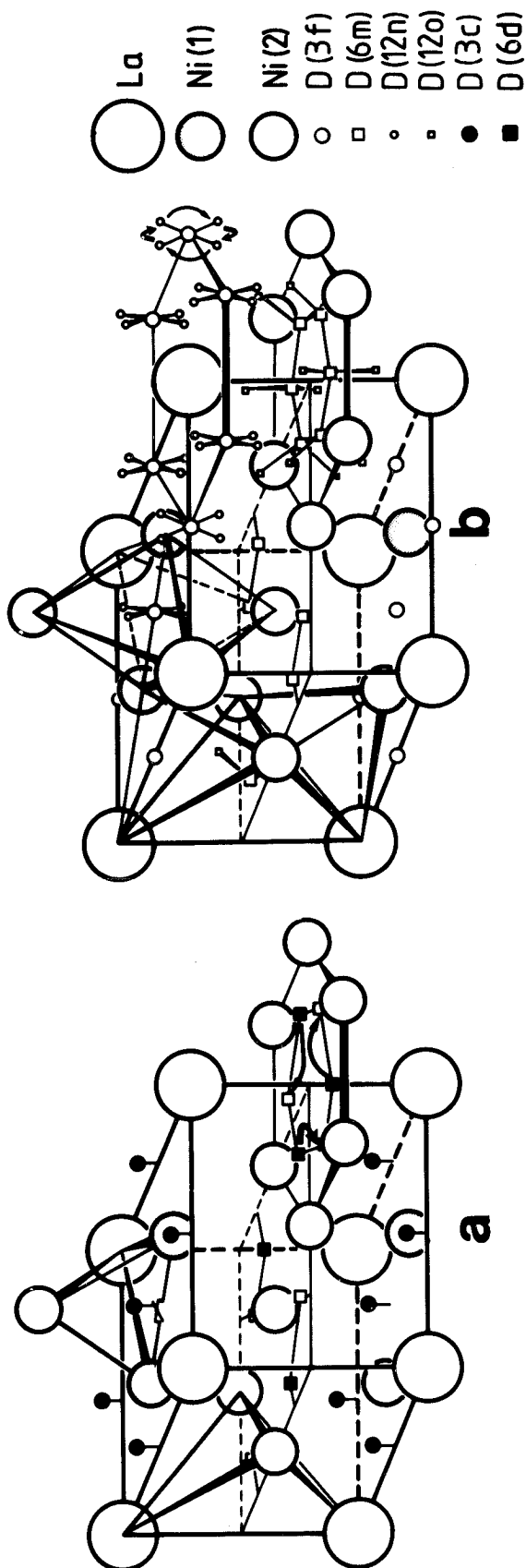


Abb. 3.8:

Vergleich von Strukturmodellen für LaNi_5H_6

- a) Raumgruppe $P31m$ mit zwei verschiedenen D-Plätzen
/3.61, 3.62, 3.63/
- b) Raumgruppe $P6/mmm$ mit fünf verschiedenen D-Plätzen
(der Übersicht halber ist der Ni_4 -Tetraeder nicht eingezeichnet) /3.60/;
Die in Zitat /3.63/ bzw. /3.35, 3.36/ vorgeschlagenen lokalen Wasser-
stoffsprungprozesse sind mit eingezeichnet.

bei der Diskussion von quasielastischen Neutronenstreumessungen zum mikroskopischen Mechanismus der Wasserstoffdiffusion (siehe Kap. 4) zutage. Der mögliche Mechanismus hängt natürlich sehr stark mit der Struktur des Wasserstoffuntergitters zusammen, über die es keine Einigkeit gab. Das war für uns /1.13/ und unabhängig von uns auch für die französische Gruppe /3.64/ Anlaß, die Struktur von LaNi_5 -Hydrid neu zu untersuchen.

3.5 Die Kristallstruktur von $\text{LaNi}_5\text{D}_{5-7}$

Ein ernsthaftes Problem bei der Strukturbestimmung von $\text{LaNi}_5\text{D}_{5.8+x}$ mithilfe von Neutronenbeugung ist die Tatsache, daß im Diffraktogramm die Intensitätsbeiträge des Ni dominieren, denn Ni in seiner natürlichen Isotopenzusammensetzung streut am stärksten von allen beteiligten Atomen, wie ein Bild auf die Streuquerschnitte in Abb. 1.2 zeigt: Ni hat einen kohärenten Streuquerschnitt von 13,4 barn und streut außerdem noch stark inkohärent (Untergrund!). Deshalb sind die Beugungsdaten ziemlich unempfindlich gegenüber der Anordnung des Deuteriums, insbesondere wenn ein hoher Grad an Unordnung vorhanden ist. Die Substitution des natürlichen Nickels durch sein Isotop ^{60}Ni ($\sigma_{\text{coh}} = 1,1$ barn) führt zu einer viel günstigeren Situation, in der Ni zum schwächsten Streuer wird und D die Hauptbeiträge zum Diffraktogramm liefert.

Es wurden deshalb für die Strukturbestimmung zwei unterschiedliche LaNi_5 -Proben verwendet: eine mit dem Isotop ^{60}Ni (Isotopengehalt 99,1 %) und eine mit natürlichem Ni. Die metallischen Legierungen wurden nach dem Zusammenschmelzen (unter Argon) sorgfältig bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt getempert. Das deuterierte LaNi_5 wurde unter Deuteriumdruck auf 80 K abgekühlt und mit CO versiegelt. Die Neutronenbeugungsdaten wurden bei 3 °C Probentemperatur mithilfe eines Dreiachsenspektrometers in Brookhaven aufgenommen. Die verwendete Wellenlänge war 1,3416 Å. Nach den Messungen wurde der Deuteriumgehalt der Proben gasvolumetrisch bestimmt (Heißextraktion) und als Zusammensetzung $\text{LaNi}_5\text{D}_{6.0}$ bzw. $\text{La}^{60}\text{Ni}_5\text{D}_{5.5}$ ermittelt. Der aus den Beugungsdaten bestimmte D-Gehalt beläuft sich auf $\text{LaNi}_5\text{D}_{6.8(5)}$ bzw. $\text{La}^{60}\text{Ni}_5\text{D}_{7.2(4)}$. Diese Diskrepanz führen wir auf D-Verluste zwischen Experiment und Analyse während des Wiegens usw. zurück. Die CO-Versiegelung verhindert ein Ausgasen bei Raumtemperatur leider nicht völlig, sondern verlangsamt es nur stark.

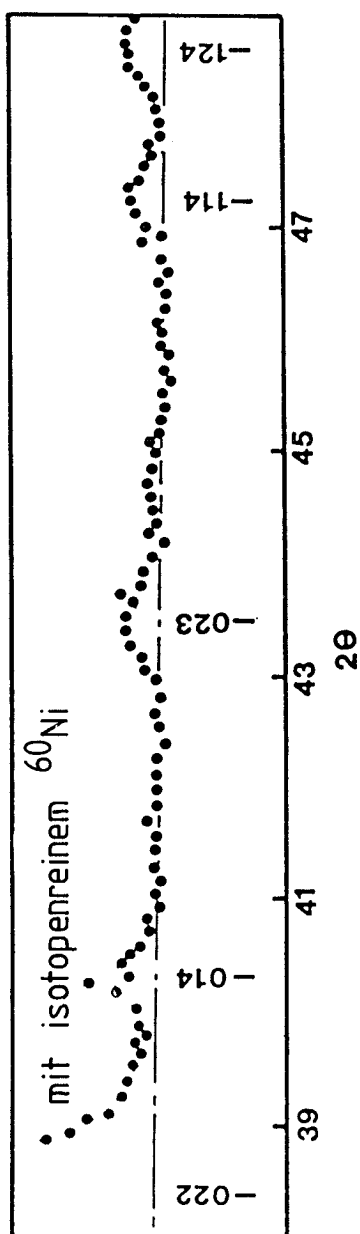
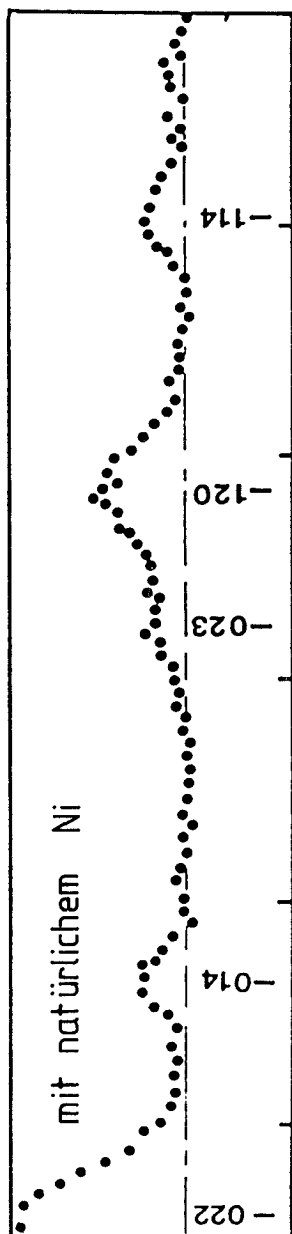
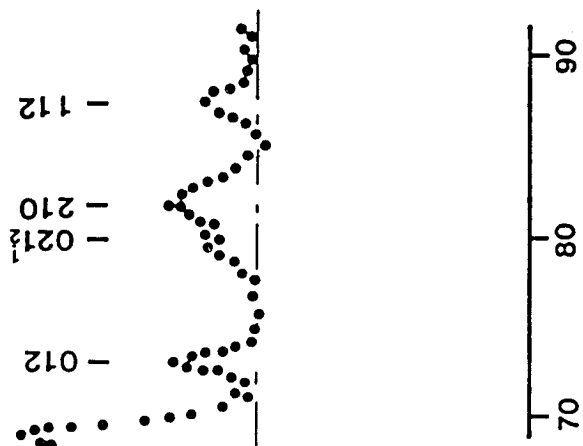


Abb. 3.9:

Ausschnitte aus den Diffraktogrammen von LaNi_5D_7 und $\text{La}^{60}\text{Ni}_5\text{D}_7$ mit dem Überstrukturreflex 023.
Zum Vergleich ist rechts auch ein entsprechender Ausschnitt aus dem Diffraktogramm von Fischer et al. /3.57/ gezeigt ($\lambda = 2.312 \text{ \AA}$).



Die Diffraktogramme beider Proben enthalten eine Linie, die weder in der Raumgruppe $P6/mmm$ noch in der Raumgruppe $P31m$ indiziert werden konnte. Einen entsprechenden Ausschnitt beider Diffraktogramme zeigt Abb. 3.9. Diese Linie hat in beiden Fällen etwa gleiche Intensität und ist auch in früheren Beugungsdaten enthalten (siehe Abb. 3.9c und den vorläufigen Experimentbericht in Zitat /3.65/). Es handelt sich um den 023-Reflex einer längs c verdoppelten hexagonalen Elementarzelle. Aufgrund der beobachteten Auslöschungsregel $h, h, \ell : \ell = 2n$ für die nach Verdoppeln der Elementarzelle beobachteten Reflexe kommen als Raumgruppe nur in Frage: $P6_3/mmc$, $P62c$ und $P6_3mc$. Bei den nachfolgenden Strukturverfeinerungen erwies es sich als notwendig, die Ni-Atome in c -Richtung zu verschieben. Das ist nur in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ möglich.

In den Diffraktogrammen von LaNi_5D_7 und $\text{La}^{60}\text{Ni}_5\text{D}_7$ wurde eine ausgeprägte anisotrope Linienverbreiterung beobachtet, siehe Abb. 3.12. In solchen Fällen ist es sehr schwierig, mithilfe der Methode der integrierten Intensitäten (siehe Kap. 3.1) verlässliche Intensitäten zu bestimmen: Linienverbreiterung aufgrund von Teilchengröße führt zu breiten Ausläufern der Linien, so daß die Festlegung des Untergrundniveaus problematisch ist; Intensitäten überlappender Reflexe unterschiedlicher Breite sind kaum zu separieren. Bei der Profilanalyse nach Rietveld ist diese Separation möglich, wenn ein (parameterisierter) analytischer Ausdruck für die Abhängigkeit der Linienbreite vom Streuwinkel bekannt ist. Die auflösungsbedingte Linienbreite H_r des verwendeten Dreiachsenspektrometers nach Gl. (3.21) ist bekannt. Mit der Annahme, daß sich die auflösungsbedingte und die probenbedingte Linienbreite β näherungsweise quadratisch addieren ($H^2 = H_r^2 + \beta^2$), wurde für die Reflexe, die nicht mit anderen überlappen, die Verbreiterung β einzeln bestimmt. Wir betrachten Teilchengrößeneffekte und Mikrospannungen als Ursache; im ersten Fall ist die Verbreiterung durch $\lambda/(\epsilon \cdot \cos\theta)$, im zweiten Fall durch $C_{hkl} \tan\theta$ gegeben; dabei ist ϵ die Teilchengröße und C eine richtungsabhängige Konstante. Nach Hall und Willimisen /3.66, 3.67/ können beide Effekte leicht mithilfe einer Auftragung von $\beta \cos\theta$ gegen $\sin\theta$ separiert werden. Abbildung 3.10 zeigt dieses Diagramm für beide Proben; wie man sieht, ist die Reflexverbreiterung ganz systematisch: $(h h 0)$ -Reflexe sind am meisten verbreitert, $(0 0 \ell)$ -Reflexe fast gar nicht. Der Abschnitt auf der $\beta \cos\theta$ -Achse hängt mit der mittleren effektiven Teilchengröße zusammen, die sich bei beiden Proben zu $\epsilon \approx 0,03 \mu\text{m}$ ergab.

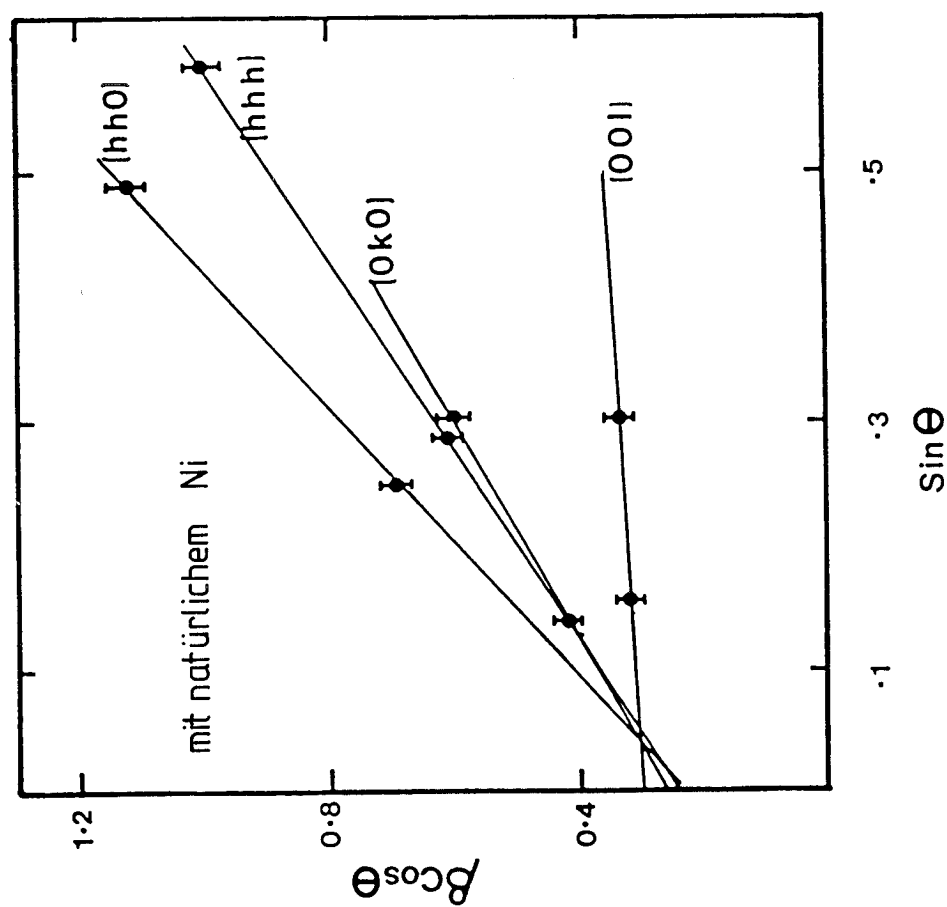
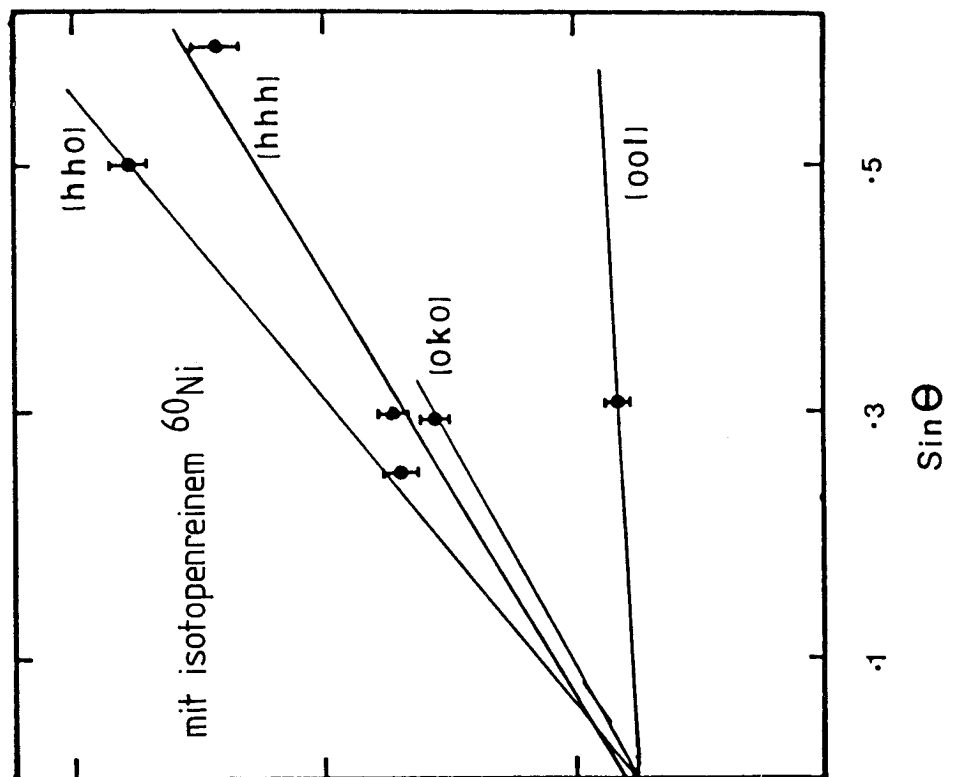


Abb. 3.10:
Ergebnis der Linienbreitenanalyse
(siehe Text)

Die Steigung der Geraden hat mit den Mikrospannungen zu tun; aus den Steigungen der (h 0 0)-Ordnungen und der (h h 0)-Ordnungen wurden die Werte $C_{100} = 1,3$ und $C_{110} = 0,7$ bestimmt. Für eine beliebige Richtung wurde dann angesetzt:

$$C_{hkl} = \left| \begin{pmatrix} 1,3/h & -0,07/h \\ -0,07/k & 1,3/k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \end{pmatrix} \right| \cos \phi, \quad (3.22)$$

wobei ϕ der Winkel zwischen $hk0$ und hkl ist. Die Linienverbreiterung aufgrund der Teilchengröße führt zu einer Lorentz-förmigen Linie, während die Linienverbreiterung aufgrund von Mikrospannungen Gauß-förmig ist. Die Linienform der Reflexe in der Rietveld-Analyse ist daher die Faltung einer Gauß- mit einer Lorentz-Funktion und wurde näherungsweise durch die Pseudo-Voigt-Funktion (siehe Tab. 3.1) dargestellt. Die volle Halbwertsbreite H_l der Lorentz-Kurve ergab sich direkt aus dem Achsenabschnitt von Abb. 3.10 als $H_l = 0,25/\cos\theta$, für die volle Breite H_g der Gauß-Kurve wurde $H_g^2 = H_r^2 + (C_{hkl} \tan\theta)^2$ verwendet. Auf diese Weise konnten sowohl anisotrope Spannungsverbreiterung als auch Teilchengrößeeffekte in das Rietveld-Programm implementiert werden.

Tabelle 3.6:
Vergleich zwischen Metall und Deuterid

LaNi ₅ -Metall				LaNi ₅ D ₇ -Deuterid				Raumgruppe P6 ₃ mc		
Atom	Platz	Symmetrie	Position	Atom	Platz	Symmetrie	Position	Umgebung		
La	1a	6/mmm	0 0 0	La	2a	3m	0 0 0			
Ni	2c	6m2	1/3 2/3 0	Ni1	2b	3m	1/3 2/3	Z _{Ni1}		
Ni	3g	mmm	1/2 1/2 1/2	Ni2	2b	3m	2/3 1/3	Z _{Ni2}		
Vorgänger-D-Plätze:				Ni3	6c	m	X -X	Z _{Ni3}		
D(T)	4h	3m	1/3 2/3 Z	D1	2b	3m	1/3 2/3	Z ₁	Ni ₄	T
				D2	2b	3m	2/3 1/3	Z ₂	Ni ₄	T
D(T)	6m	mm	X 2X 1/2	D3	6c	m	X -X	Z ₃	Ni ₂ La ₂	T
				D4	6c	m	X -X	Z ₄	Ni ₂ La ₂	T
D(0)	3f	mmm	1/2 1/2 0	D5	6c	m	X -X	Z ₅	Ni ₄ La ₂	0

In Tab. 3.6 wird die Struktur des Deuterids (Raumgruppe $P6_3mc$) mit der seines Wirtsgitters ($P6/mmm$) verglichen. Es gibt drei unterschiedliche Typen von Deuteriumplätzen: D_1 und D_2 bei $1/3, 2/3, Z_1$ und $2/3, 1/3, Z_2$ mit $Z_1 = Z_2$ in identischen Ni_4 -Tetraedern, D_3 und D_4 mit $X_3 = -X_4$ und $Z_3 = Z_4$ in identischen La_2Ni_2 -Tetraedern und der Oktaederplatz D_5 . Das volle Strukturmodell enthält also 12 unabhängige Ortsparameter, 5 Besetzungsgradparameter und 9 Temperaturparameter, also insgesamt 26 Parameter. Zwischen diesen (zu) vielen Parametern gibt es jedoch, wie es häufig bei Metallhydridstrukturen der Fall ist /3.66/, Korrelationen. Davon macht man Gebrauch, indem man möglichst vernünftige Zwangsbedingungen (Parameterkopplungen) ansetzt. Aus der Tatsache, daß die Intensität des (023)-Überstrukturreflexes trotz des völlig unterschiedlichen Streuverhaltens von natürlichem Ni und von ^{60}Ni in $LaNi_5D_7$ und $La^{60}Ni_5D_7$ etwa gleich ist, folgern wir, daß die Überstruktur nur durch Ordnungsvorgänge auf dem Deuterium-Untergitter hervorgerufen wird. Das Strukturmodell in Tab. 3.7 beschreibt die Struktur mit der Mindestanzahl an Parametern, die erforderlich ist, um die Beugungsdaten vernünftig zu fitten. Das Modell ist außerdem so konstruiert, daß nur Unterschiede in den Besetzungszahlen der Deuteriumplätze die Überstruktur hervorrufen können. Die beiden Strukturverfeinerungen ($LaNi_5D_7$ und $La^{60}Ni_5D_7$) stimmen ausgezeichnet miteinander überein, abgesehen von der Gleichgewichtslage von D_1 . Die Besetzung von D_5 , dem Oktaederplatz, wurde als voll fixiert, da Strukturverfeinerungen, in denen dieser Parameter frei war, keine Abweichung von dem Besetzungsgrad 1 anzeigten.

Zahlreiche Versuche wurden unternommen, die beiden Datenreihen gemeinsam zu fitten. Beispielsweise wurde die Deuterium-Koordination und -Besetzungen aus den $La^{60}Ni_5D_7$ -Daten bestimmt und dann in dem Fit der $LaNi_5D_7$ -Daten vorgegeben und fixiert, um die Ni-Koordinaten separat zu bestimmen, und umgekehrt. Diese iterative Prozedur verbesserte den R-Wert nur geringfügig, und es wurde kein signifikanter Unterschied zwischen den D_1 - und D_2 - bzw. den D_3 - und D_4 - bzw. den Ni_1 - und Ni_2 -Positionen gefunden. Wir müssen daher aus unseren Strukturanalysen den Schluß ziehen, daß die Überstruktur nur durch alternierend starke und schwache Besetzung von Deuteriumplätzen hervorgerufen ist mit Besetzungsfaktoren nahe bei $1/3$ für D_1 , $2/3$ für D_2 , $1/3$ für D_3 , $2/3$ für D_4 und 1 für D_5 , wie in Abb. 3.11 perspektivisch dargestellt.

Tab. 3.7: Ergebnis der Strukturverfeinerung

La ^{nat} Ni ₅ -Deuterid						La ⁶⁰ Ni ₅ -Deuterid												
Koordinaten			U			Beset-			Koordinaten			U			Beset-			
Atom	x	y	z	$\bar{\lambda}^2$	zungs-	grad	x	y	z	$\bar{\lambda}^2$	zungs-	grad	x	y	z	$\bar{\lambda}^2$	zungs-	grad
La	.000	.000	.000 ¹	.023(2)	1.0		.000	.000	.000 ¹	.003(2)	1.0		.000	.000	.000 ¹	.003(2)	1.0	
Ni1	.333	.667	-.012(1)	.023 ⁴	1.0		.333	.667	-.017(2)	.003 ⁴	1.0		.333	.667	-.017(2)	.003 ⁴	1.0	
Ni2	.667	.333	-.012 ²	.023 ⁴	1.0		.667	.333	-.017 ²	.003 ⁴	1.0		.667	.333	-.017 ²	.003 ⁴	1.0	
Ni3	.500	-.500	.203(1)	.023 ⁴	1.0		.500	-.500	.202(1)	.003 ⁴	1.0		.500	-.500	.202(1)	.003 ⁴	1.0	
D1	.333	.667	.348(2)	.054(5)	.49(6)		.333	.667	.308(2)	.061(6)	.39(7)		.333	.667	.308(2)	.061(6)	.39(7)	
D2	.667	.333	.348 ³	.054 ⁴	.65(5)		.667	.333	.308 ³	.061 ⁴	.66(4)		.667	.333	.308 ³	.061 ⁴	.66(4)	
D3	-.153(1)	.153	.250 ³	.054 ⁴	.15(5)		-.151(1)	.151	.250 ³	.061 ⁴	.32(3)		-.151(1)	.151	.250 ³	.061 ⁴	.32(3)	
D4	.153 ³	-.153	.250 ³	.054 ⁴	.74(3)		.151 ³	-.151	.250 ³	.061 ⁴	.72(3)		.151 ³	-.151	.250 ³	.061 ⁴	.72(3)	
D5	.500 ³	-.500	.000 ³	.054 ⁴	1.0 ⁵		.500 ³	-.500	.000 ³	.061 ⁴	1.0 ⁵		.500 ³	-.500	.000 ³	.061 ⁴	1.0 ⁵	

Gitterkonstanten
 $a = 5,388(1) \text{ \AA}$, $c = 8,559(1) \text{ \AA}$
 R-Faktoren
 $R_1 = 0,104$; $R_p = 0,174$, $R_{wp} = 0,188$
 Gitterkonstanten
 $a = 5,368(1) \text{ \AA}$, $c = 8,551(1) \text{ \AA}$
 R-Faktoren
 $R_1 = 0,098$; $R_p = 0,188$, $R_{wp} = 0,194$

- Anmerkungen:
1. $Z_{La} = 0$
 Ursprung festgesetzt;
 2. $Z_{Ni2} = Z_{Ni1}$
 Zwangsbedingung: Ni-Positionen bewirken keine Überstruktur;
 3. $Z_1 = Z_2$
 $Z_4 = Z_3 = 0,25$
 $X_3 = -X_4$
 $X_5 = 0,5$; $Z_5 = 0$
 Zwangsbedingung: D-Positionen bewirken keine Überstruktur;
 D5 erwies sich als instabil, außer wenn die Koordinaten festgehalten wurden;
 4. Parameterkopplung bei den Temperaturfaktoren: jeweils ein isotroper Wert wurde für die Metallatome und die Deuterinatome angesetzt.
 5. Die Besetzung des Oktaederplatzes wurde auf 1,0 festgehalten.

Tabelle 3.8:
Ergebnis der Strukturverfeinerung von $\text{La}^{60}\text{Ni}_5$ -Deuterid
mit anisotropen Temperaturfaktoren

Atom	Koordinaten			Beset- zungs- grad
	x	y	z	
La	.000	.000	.000	1.0
Ni1	.333	.667	-.012(1)	1.0
Ni2	.667	.333	-.012	1.0
Ni3	.500	-.500	.203(1)	1.0
D1	.333	.667	.310(2)	.333 ¹
D2	.667	.333	.310 ²	.667 ¹
D3	-.147(1)	.147	.250 ² 3	.333 ¹
D4	.147 ²	-.147	.250 ² 3	.667 ¹
D5	.500	-.500 ³	.000 ² 3	1.0 ¹

U-Werte in $\text{\AA}^2$:

alle Metallatome: $U = 0,013(2)^4$

Deuterinenatome:

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
D1	.069(10)	.069	.048(13)	-	-	-
D2 ⁵	.069	.069	.048	-	-	-
D3	.067(5)	.067	.053(6)	.015(3)	.024	-.024(5)
D4 ⁵	.067	.067	.053	.015	.024	-.024
D5	.054(6)	.054	.103(5)	.016(5)	.001	.001

R-Faktoren: $R_i = 0,062$; $R_p = 0,155$; $R_{wp} = 0,170$

Anmerkungen:

1. Deuterium-Besetzungsgrade wurden festgehalten;
2. Zwangsbedingung: nicht die D-Positionen, sondern nur die D-Besetzungsgrade bewirken Überstruktur;
3. diese Koordinaten wurden festgehalten;
4. gleicher isotroper Temperaturfaktor für alle Metallatome;
5. Parameterkopplung für die Temperaturfaktoren von D1 und D2 sowie D3 und D4

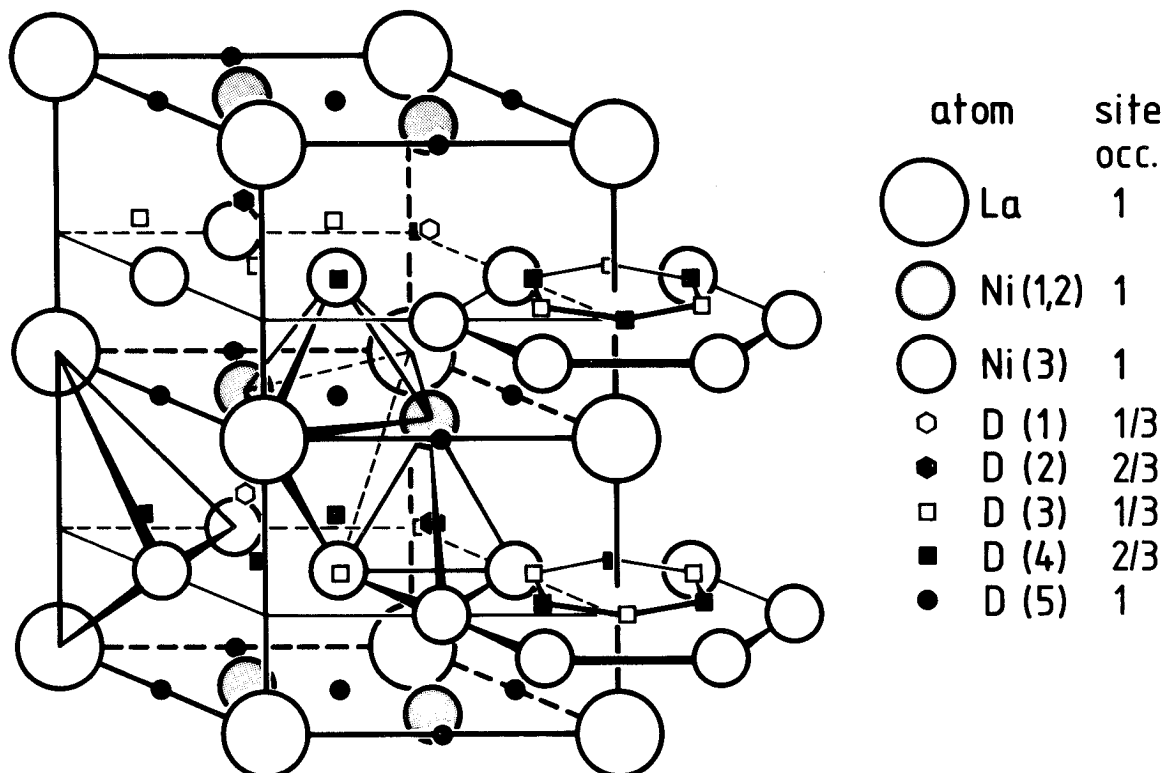


Abb. 3.11:
Perspektivische Darstellung der Struktur von LaNi_5D_7

Der niedrigste R-Faktor ergab sich für eine Strukturverfeinerung mit anisotropen Temperaturparametern; dieser Fit wird in Abb. 3.12 mit den experimentellen Beugungsdaten von $\text{La}^{60}\text{Ni}_5\text{D}_7$ verglichen. Bei diesem Fit wurden die D-Besetzungszahlen auf 1/3, 2/3, 1/3, 2/3 und 1 fixiert. Tabelle 3.8 gibt das Ergebnis an.

Tabelle 3.9:
Mittlere quadratische Auslenkungen $\langle u^2 \rangle$ in $\text{\AA}^2$ der Deuteriumatome in $\text{La}^{60}\text{Ni}_5\text{D}_7$, ermittelt aus Neutronenbeugungsdaten

	$\langle u_x^2 \rangle$	$\langle u_y^2 \rangle$	$\langle u_z^2 \rangle$		
D1	0,048	0,048	0,138	Ni_4	T
D2	0,046	0,048	0,138	Ni_4	T
D3	0,023	0,055	0,133	La_2Ni_2	T
D4	0,023	0,055	0,133	La_2Ni_2	T
D5	0,046	0,076	0,103	La_2Ni_4	0

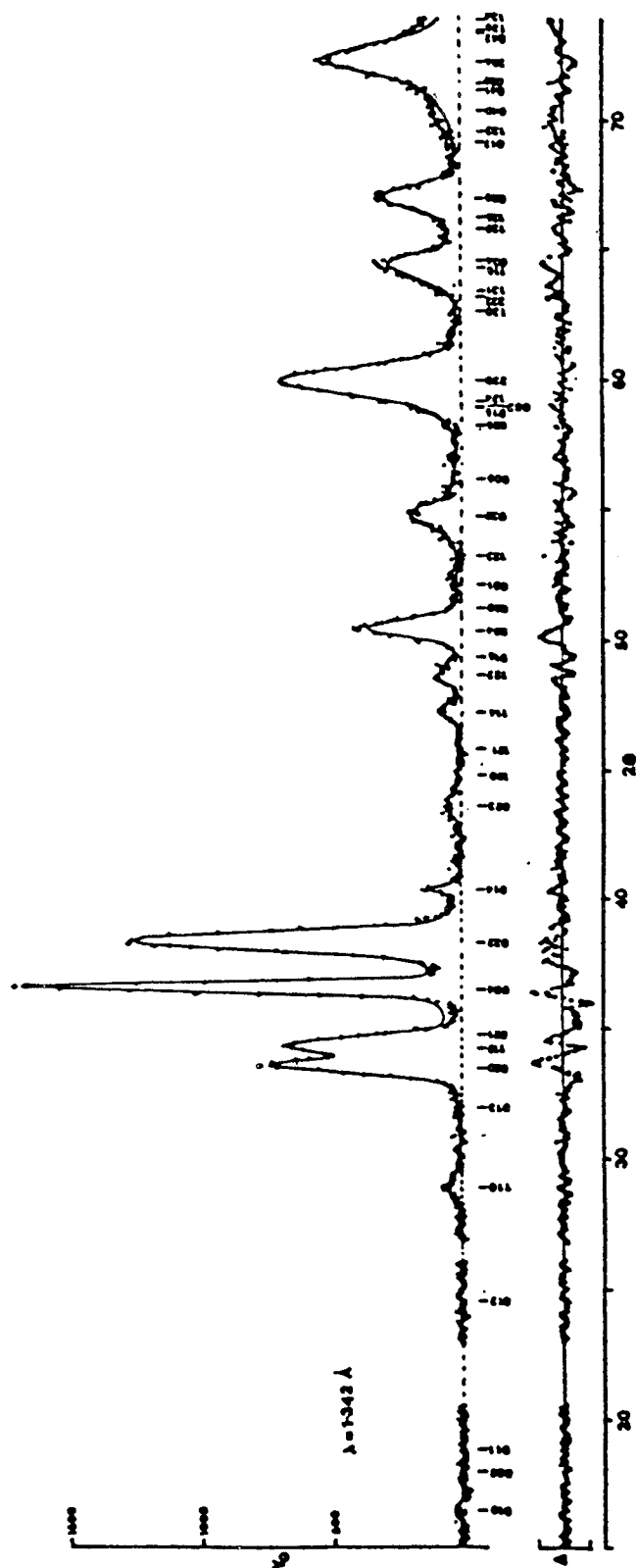


Abb. 3.12:
Vergleich des beobachteten und des berechneten Beugungsmusters
von $\text{La}^{60}\text{NiD}_7$ (anisotrope Strukturverfeinerung)

Analoge Strukturverfeinerungen für LaNi_5D_7 mit natürlichem Nickel führten zu physikalisch unsinnigen Temperaturparametern.

Wir diskutieren nun zunächst die Geometrie der drei Deuteriumplatztypen und betrachten die Größe dieser Plätze, wenn wir ein Modell harter Kugeln für die Packung der Metallatome mit den Atomradien $r_{\text{Ni}} = 1,25 \text{ \AA}$ und $r_{\text{La}} = 1,88 \text{ \AA}$ zugrunde legen. Beim Oktaederplatz D5 haben die Ni-Atome in unbeladenem LaNi_5 Abstände von $3,985 \text{ \AA}$ und $2,880 \text{ \AA}$ diagonal über das Ni_4 -Rechteck des Oktaeders. Der Abstand zwischen den beiden La-Atomen ist $5,016 \text{ \AA}$. Das "Zwischengitterloch" kann man also als ein Rotationsellipsoid mit Halbachsen von $0,20 \text{ \AA}$, $0,62 \text{ \AA}$ und $0,74 \text{ \AA}$ ansehen; die größte Kugel (Radius $0,35 \text{ \AA}$), die man unterbringen könnte, würde nicht im Zentrum des Oktaeders, sondern außerhalb der Ni-Fläche liegen. Im Deuterid LaNi_5D_7 sind aufgrund der Volumenexpansion die Halbachsen $0,30 \text{ \AA}$, $0,89 \text{ \AA}$ und $0,90 \text{ \AA}$ lang, der Kugellochradius beträgt $0,50 \text{ \AA}$. Rein geometrische Überlegungen würden es nahelegen, daß der Wasserstoff nicht im Zentrum des Oktaeders sitzt, sondern sich über mehrere unzentrische Plätze verteilt, weil dort mehr Platz ist. Das ist die Grundüberlegung der französischen Gruppe bei ihrer neuen Strukturbestimmung von $\text{LaNi}_5\text{D}_{5.8+x}$ /3.64/ (siehe Vergleich der beiden Modelle auf S. 66 f). Wir haben bei einer entsprechenden Strukturverfeinerung jedoch keine signifikante Verbesserung des R-Wertes festgestellt. Eine deutliche Verbesserung wurde aber mit anisotropen Temperaturfaktoren erzielt. Die so erhaltenen Werte U_{ij} (entsprechend Gl. (3.18)) sind ebenfalls in Tab. 3.8 aufgeführt. Dabei beziehen sich die Indizes i, j natürlich auf die hexagonalen Kristallachsen. Die Transformation in die Hauptachsen des Ellipsoids liefert die in Tab. 3.9 angegebenen mittleren quadratischen Auslenkungen. Für Wasserstoff in Metallen wird $\langle u^2 \rangle$ im wesentlichen von den lokalisierten Schwingungen bestimmt (Beiträge der akustischen Phononen sind von untergeordneter Bedeutung). Da $\langle u^2 \rangle$ näherungsweise umgekehrt proportional zur Anregungsenergie $\hbar\omega$ ist, erwartet man im Schwingungsspektrum von LaNi_5H_x stark unterschiedliche Schwingungsfrequenzen. Das ist auch tatsächlich der Fall, siehe Kap. 5.2. Dort werden die mittleren quadratischen Auslenkungen näher diskutiert.

Der La_2Ni_2 -Tetraeder hat das kleinste Zwischengittervolumen in LaNi_5 mit einem Kugellochradius von $0,27 \text{ \AA}$. Die Deuterierung führt jedoch zu einer Verschiebung der drei Ni-Atome in der Ni-Schicht um $0,4 \text{ \AA}$. Das vergrößert die Hälfte der Ni_4 -Tetraeder (Kugellochradius $0,46 \text{ \AA}$), so daß dort Deu-

terium eingebaut werden kann, während die andere Hälfte der Ni_4 -Tetraeder zu klein für die Deuteriumaufnahme wird. Unsere Deuteriumplätze sind also im Einklang mit den im vorigen Abschnitt erwähnten geometrischen Kriterien.

Abschließend vergleichen wir unser Strukturmodell mit denen anderer Autoren. Die französische Gruppe /3.64/ hat in ihrer neuen Arbeit die Beugungsdaten von vier LaNi_5 -Deuterid-Proben unterschiedlichen Deuteriumgehaltes mithilfe der Methode der integrierten Intensitäten analysiert. Diese Proben enthielten das natürliche Ni-Isotopengemisch. Die Problematik, die mit natürlichem Ni in LaNi_5D_6 und mit der Methode der integrierten Intensitäten verbunden ist, wurde bereits diskutiert (siehe S.35f). Unabhängig von uns wurde als Raumgruppe ebenfalls $\text{P6}_3\text{mc}$ ermittelt, allerdings wurde die Verschiebung der Ni-Schicht längs der c-Achse nicht festgestellt. Das französische Strukturmodell weist sieben D-Plätze auf, von denen vier geometrisch unterschiedlich sind: Unser erster Platztyp, der Ni_4 -Tetraeder (die Plätze D1 und D2 in Tab. 3.6), ist von der französischen Gruppe auch gefunden worden. Statt unseres zweiten Platztyps, des La_2Ni_2 -Tetraeders, finden die Franzosen zwei kristallographisch unterschiedliche Plätze, einen La_2Ni_2 - und einen LaNi_3 -Tetraeder, die aber nur etwa $0,6 \text{ \AA}$ voneinander entfernt sind und trotzdem unterschiedliche Besetzungszahlen haben. Unser La_2Ni_4 -Oktaederplatz wird ersetzt durch zwei kristallographisch identische LaNi_3 -Tetraeder, die nur etwa $0,25 \text{ \AA}$ voneinander entfernt sind. Derartig nahe beieinanderliegende Doppelplätze können niemals gleichzeitig besetzt sein, sie sind also nichts weiter als eine mögliche Darstellung einer räumlichen Verschmierung des Wasserstoffs auf seinem Zwischengitterplatz. Wir halten eine Darstellung dieses Effektes mit anisotropen Temperaturfaktoren für physikalisch sinnvoller, insbesondere angesichts der Tatsache, daß im Schwingungsspektrum des Wasserstoffs Schwingungen ähnlicher Anisotropien zu beobachten sind. Die Doppelplatzdarstellung wird besonders fragwürdig, wenn die beiden beteiligten Plätze kristallographisch unterschiedlich sind und unterschiedliche D-Besetzungszahlen gefunden werden. In diesem Fall wäre sicherlich eine Kopplung der Besetzungszahlen angebracht.

Ein schönes Ergebnis der französischen Arbeit ist der Befund, daß der Ni_4 -Tetraederplatz offensichtlich der energetisch ungünstigste der besetzten D-Plätze ist: Wenn man, ausgehend von LaNi_5D_7 , den Deuteriumgehalt absenkt, wird dieser Platz bevorzugt entleert. Dieser Platz vermittelt

die langreichweitigen Besetzungszahlkorrelationen zwischen den D3/D4-"Sechsecken" auf etwa der Höhe $1/4$ und $3/4$ der Elementarzelle, die einfach dadurch zustande kommen, daß zwei unmittelbar benachbarte Plätze sich gegenseitig blockieren und nicht gleichzeitig besetzt werden können ($2,1 \text{ \AA}$ -Kriterium). Wenn nun bei niedrigerem D-Gehalt nur noch ganz wenige der Ni_4 -Tetraeder Deuterium erhalten, so gehen die langreichweitigen Besetzungskorrelationen und damit die Notwendigkeit der Elementarzellenverdoppelung sowie der Schraubencharakter der sechszähligen Drehachse verloren, und unser "Drei-Platz-Modell" geht zwanglos in ein "Zwei-Platz-Modell" über. Physikalisch scheint das neue französische "Vier-Platz-Modell" unserem "Drei-Platz-Modell" in etwa zu entsprechen, während das alte französische "Fünf-Platz-Modell" wohl nicht weiter aufrechterhalten werden kann.

4. QUASIELASTISCHE NEUTRONENSTREUUNG (QNS)

4.1 Grundlagen

Von den Wasserstoffisotopen nimmt Protium (H) eine besondere Stellung ein, denn seine Streulänge hängt sehr stark von der Orientierung des Neutronenspins zu seinem Kernspin ab. Da bei allen Temperaturen $T > 1$ mK die Protonenspins völlig ungeordnet sind, haben die an verschiedenen Protonen gestreuten Neutronen eine Zufallsphasenbeziehung zueinander und interferieren deshalb nicht: Neutronen werden daher sehr stark inkohärent gestreut, siehe Abb. 1.2. "Anschaulich" kann man diesen inkohärenten Streuprozess folgendermaßen verstehen: angesichts seines Partikel/Wellen-Dualismus betrachten wir ein Neutron als ein Wellenpaket. Dieses Wellenpaket trifft auf ein Proton und wird gestreut. Wenn das Proton während des Streuprozesses, also während der Passage des Wellenpakets, seinen Platz verläßt und zu einem Nachbarplatz springt, so wird der hintere Teil des Wellenpakets anders gestreut als der vordere. Da das gesamte Wellenpaket in sich kohärent ist, führt das gewissermaßen zu einer Interferenz des Neutrons mit sich selbst. Deshalb liefert diese inkohärente Neutronenstreuung an Wasserstoff in Metallen Information über die Einteilchen-Bewegung der Protonen. Das Wellenpaket eines kalten (langwelligen) Neutrons ist natürlich länger als das eines thermischen; so ist unmittelbar einsichtig, daß man mit kalten Neutronen langsamere Bewegungsvorgänge studieren kann.

Die quantitative Formulierung der Theorie der quasielastischen Neutronenstreuung erfolgt vorteilhafterweise auf der Grundlage von klassischen Selbstkorrelationsfunktionen (die alternative Formulierung des Streuprozesses mithilfe von Übergangsmatrixelementen ist dagegen für das Verständnis der Neutronenschwingungsspektroskopie günstiger, siehe Kap. 5). Nach van Hove /4.1/ läßt sich der doppelt differentielle Neutronenstreuquerschnitt $\partial^2\sigma/\partial\omega\partial\Omega$ und damit die in Abhängigkeit vom Impulsübertrag $\hbar Q$ und vom Energieübertrag $\hbar\omega$ gemessene Intensität $I(Q,\omega)$ aufteilen in den Streubeitrag des einzelnen Atoms (Streuquerschnitt σ_{inc}) und den Streubeitrag des zugrundeliegenden physikalischen Prozesses (Streufunktion $S_{\text{inc}}(Q,\omega)$). Wir teilen die gesamte inkohärente Streufunktion sofort auf in die rein diffusive Streufunktion und den durch die thermische

Versmierung aufgrund der Wasserstoffschwingungen bedingten Dämpfungs-
term, den in Kap. 3 bereits erwähnten Debye-Waller-Faktor:

$$I(Q, \omega) \sim \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} = \frac{k_1}{k_0} \frac{\sigma_{\text{inc}}^H}{4\pi} N_H e^{-2W(Q)} e^{+\hbar\omega/2k_B T} S_{\text{inc}}(Q, \omega) \quad (4.1)$$

Zusätzliche mußte korrigierend noch der Faktor des detaillierten Gleichgewichts hinzugefügt werden, um Neutronenenergieverlustprozesse ($\omega > 0$) und Neutronenenergiegewinnprozesse ($\omega < 0$) thermisch richtig zu gewichten, denn die klassische Streufunktion ist symmetrisch in ω . Für quasi-elastische Neutronenstreuung am hochauflösenden Rückstreuenspektrometer ist dieser Faktor gleich eins, ebenso wie das Wellenzahlverhältnis k_1/k_0 der gestreuten und einfallenden Neutronen. Im Falle der Diffusion von Wasserstoff in Metallen – darum geht es in diesem Kapitel, und das ist in Gl.(4.1) bereits berücksichtigt – ist die inkohärente Streuung des Wasserstoffs so dominant (siehe Abb. 1.2), daß – insbesondere nach Abzug der Streubeiträge des unbeladenen Wirtsmetalls und des Probenhalters – andere Streubeiträge vernachlässigbar sind. Nach van Hove /4.1/ ist die klassische inkohärente Streufunktion $S_{\text{inc}}(Q, \omega)$ die zweifach Fourier-Transformierte der Selbstkorrelationsfunktion $G_s(r, t)$; diese ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Teilchen, welches zur Zeit 0 am Ursprung ist, während der Zeit t nach r fortbewegt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} G_s(r, t) \exp(iQr - i\omega t) dr dt \\ = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I(Q, t) \exp(-i\omega t) dt = S_{\text{inc}}(Q, \omega) \quad (4.2) \end{aligned}$$

Die intermediäre Streufunktion $I(Q, t)$ ist eine Zeit-Korrelationsfunktion, d.h. ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen, welches sich zur Zeit 0 an einem bestimmten Ort befindet, zur Zeit t immer noch dort befindet. Die inkohärente Streufunktion $S_{\text{inc}}(Q, \omega)$ ist die grundlegende Größe, die in einem Streuexperiment an Wasserstoff (Protium) in Metallen bestimmt wird.

Ausgehend von Gl. (4.2) behandeln wir in den nun folgenden vier Unterabschnitten die für die verschiedenen Aspekte der Diffusion von Wasserstoff in den intermetallischen Verbindungen relevanten inkohärenten Streufunktionen. Vorher gehen wir aber noch kurz auf den für Intensitätsauswertungen wichtigen Debye-Waller-Faktor (DWF) ein, der sich aus Beiträgen der akustischen Schwingungen (Bandschwingungen) und der optischen Schwingungen (lokalisierte Schwingungen) des Wasserstoffs zusammensetzt:

$$e^{-\langle (Qu)^2 \rangle} = e^{-2W(Q)} \quad (4.3)$$

mit

$$2 W(Q) = 2 W_B(Q) + 2 W_L(Q) . \quad (4.4)$$

Der erste Beitrag läßt sich in der Debye-Näherung berechnen als /1.19/:

$$2 W_B(Q) = \frac{\hbar^2 Q^2}{m_M} \frac{3k_B T}{(k_B \Theta_D)^2} \left\{ 1 + \frac{1}{36} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^2 - \frac{1}{3600} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^4 \right\} ; \quad (4.5)$$

dabei ist m_M die mittlere Masse der Metallatome und Θ_D die Debye-Temperatur des intermetallischen Hydrids. Für die lokalisierten Schwingungen (dreidimensionale harmonische Oszillatoren mit den Schwingungsfrequenzen ω_1 , ω_2 und ω_3) gilt /1.19/

$$2 W_L(Q) = \frac{\hbar^2 Q^2}{6m_H} \sum_{i=1}^3 \frac{1}{\hbar \omega_i} \coth \left(\frac{\hbar \omega_i}{2k_B T} \right) ; \quad (4.6)$$

dabei ist m_H die Wasserstoffmasse.

4.1.1 Makroskopischer Diffusionskoeffizient

Wir betrachten ein Wasserstoffatom (in einem Metall), das sich zur Zeit $t = 0$ im Ursprung unseres Koordinatensystems befinden möge; wir lassen dieses Wasserstoffatom nun diffundieren und fragen nach der Wahrscheinlichkeit, es nach der Zeit t im Abstand r vom Ursprung anzutreffen, also nach der Selbstkorrelationsfunktion. Ist r groß gegenüber der Sprunglänge ℓ , d.h. dem Abstand zwischen benachbarten H-Plätzen, können wir vom Raster

der H-Plätze zu einer Kontinuumsbeschreibung der Wasserstoffverteilung übergehen. Dann muß die Selbstkorrelationsfunktion dem zweiten Fickschen Gesetz gehorchen:

$$\frac{\partial}{\partial t} G(r,t) = D \Delta G(r,t) \quad . \quad (4.7)$$

D ist aber in diesem Fall der Tracer-Diffusionskoeffizient*,
 $\Delta = \partial/\partial x^2 + \partial/\partial y^2 + \partial/\partial z^2$ der Laplace-Operator. Mit den o.g. Randbedingungen ergibt sich als Lösung dieser Differentialgleichung

$$G(r,t) = (4\pi Dt)^{-3/2} \exp(-r^2/4Dt) \quad . \quad (4.8)$$

Die Selbstkorrelationsfunktion für Translationsdiffusion fällt also für $t \rightarrow \infty$ auf Null ab (das Teilchen ist dann wegdiffundiert), im Gegensatz zu der Selbstkorrelationsfunktion für lokalisierte Bewegungen, siehe S. 79. Fouriertransformation bezüglich des Raumes ergibt die intermediäre Streufunktion

$$I(Q,t) = \exp(-Q^2 Dt) \quad (4.9)$$

und anschließende Fouriertransformation bezüglich der Zeit liefert die inkohärente Streufunktion

$$S_{inc}^D(Q, \omega) = \frac{DQ^2/\pi}{(DQ^2)^2 + \omega^2} \quad (4.10a)$$

bzw., wenn die Dimension der Streufunktion nicht s^{-1} , sondern meV^{-1} sein soll:

$$S_{inc}^D(Q, \omega) = \frac{\hbar DQ^2/\pi}{(\hbar DQ^2)^2 + (\hbar \omega)^2} \quad . \quad (4.10b)$$

Die inkohärente Streufunktion für langreichweitige Diffusion S_{inc}^D ist also eine Lorentz-Kurve mit der halben Halbwertsbreite

$$\Lambda = DQ^2 \quad (4.11a)$$

bzw.

$$\Lambda = \hbar DQ^2 \quad . \quad (4.11b)$$

* Für eine Definition der verschiedenen Diffusionskoeffizienten siehe S. 93

Dieses sogenannte Q^2 -Gesetz gilt entsprechend den Voraussetzungen bei seiner Herleitung nur für $r \gg \lambda$ bzw. im reziproken Gitter nur bei genügend kleinem Q ; der im Einzelfall gültige Q -Bereich hängt von der Sprunglänge λ ab und ist meistens der Bereich $0 \leq 0,3 \text{ \AA}$. Dann allerdings gilt das Q^2 -Gesetz für jedes beliebige System, unabhängig vom Diffusionsmechanismus. Auf diese Weise mißt man in einem QNS-Experiment den makroskopischen Wasserstoff-Diffusionskoeffizienten über mikroskopische Distanzen von etwa 30 bis 50 $\text{\AA}$ ($d = 2\pi/Q$) im Inneren von Metallen; innere Grenzflächen oder Oberflächen beeinflussen wegen ihres geringen Volumenanteils QNS-Diffusionsmessungen nicht.

4.1.2 Chudley-Elliott-Modell /4.2/

Bei größerem Impulsübertrag $\hbar Q$ tasten die Neutronen bei dem Streuprozess ein kleineres Volumen ab, und die Einzelsprungprozesse und damit die mikroskopischen Details des Diffusionsmechanismus erscheinen in der Streufunktion. Für interstitiell in Metallen gelösten Wasserstoff ist der Diffusionsprozeß eine Zufallsbewegung auf einem diskreten Gitter; deren grundlegende Transportgleichung ist - analog zum zweiten Fickschen Gesetz für Kontinuumsprozesse - die sogenannte Mastergleichung /4.3/, die unter bestimmten Voraussetzungen (siehe S. 73f) folgende Gestalt hat:

$$\frac{\partial P(\underline{r}_i, t)}{\partial t} = \frac{-1}{Z\tau} \sum_{j=1}^Z \left[P(\underline{r}_i, t) - (P(\underline{r}_i + \underline{s}_j, t)) \right] ; \quad (4.12)$$

dabei ist $P(\underline{r}_i, t)$ die Besetzungswahrscheinlichkeit des Platzes am Ort $\underline{r}_i$, die durch Wegsprünge ($P(\underline{r}_i, t)/\tau = \text{Wegsprungrate}$) abnimmt und durch Zuspünge ($P(\underline{r}_i + \underline{s}_j, t)/\tau = \text{Zusprungrate vom Platz } \underline{r}_i + \underline{s}_j$) zunimmt; $\underline{s}_j$ bezeichnet die Sprungvektoren zu den Z Nachbarplätzen und τ^{-1} die einzelne Sprungrate. Mit der Anfangsbedingung $P(\underline{r}_i, 0) = \delta(\underline{r}_i)$ muß Gl. (4.12) auch für die Selbstkorrelationsfunktion gelten, wenn diese die Diffusion von Wasserstoff auf dem Zwischengitter eines Metalls beschreiben soll. Die Lösung der Differentialgleichung (4.12) ist einfacher im Impulsraum; daher definieren wir die Fourierkoeffizienten

$$I(\underline{Q}_v, t) = \sum_j G(\underline{r}_j, t) \exp(i\underline{Q}_v \underline{r}_j) \quad (4.13)$$

$$G(\underline{r}_i, t) = \sum_v S(\underline{Q}_v, t) \exp(-i\underline{Q}_v \underline{r}_i)$$

und formen Gl. (4.12) für die Selbstkorrelationsfunktion um zu

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \sum_v I(\underline{Q}_v, t) \exp(-i\underline{Q}_v \underline{r}_i) &= \frac{-1}{Z\tau} \sum_j \sum_v [I(\underline{Q}_v, t) \exp(-i\underline{Q}_v \underline{r}_i) \\ &\quad - I(\underline{Q}_v, t) \exp(-i\underline{Q}_v (\underline{r}_i + \underline{s}_j))] \quad (4.14) \end{aligned}$$

Da Gl. (4.14) koeffizientenweise für jedes v gelten muß, ergibt sich die Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} I(\underline{Q}, t) = \frac{-1}{Z\tau} \sum_j \{ [1 - \exp(-i\underline{Q} \underline{s}_j)] I(\underline{Q}, t) \} \quad (4.15)$$

deren Lösung

$$I(\underline{Q}, t) = \exp(-\Lambda(\underline{Q})t) \quad (4.16)$$

mit

$$\Lambda(\underline{Q}) = \frac{1}{Z\tau} \sum_j \{ 1 - \exp(-i\underline{Q} \underline{s}_j) \} \quad (4.17)$$

unmittelbar einsichtig ist. Fouriertransformation der intermediären Streufunktion Gl. (4.16) bezüglich der Zeit gibt wieder eine Lorentz-Funktion für die inkohärente Streufunktion, wie bei der langreichweitigen Diffusion:

$$S_{\text{inc}}^{\text{CE}}(\underline{Q}, \omega) = \frac{\Lambda(\underline{Q})/\pi}{\Lambda(\underline{Q})^2 + \omega^2} \quad (4.18)$$

wobei die halbe Halbwertsbreite aber durch Gl. (4.17) gegeben ist. Bei dieser Herleitung der Chudley-Elliott-Streufunktion (Gl. (4.18) mit Gl. (4.17) haben wir - teilweise implizit - folgende Voraussetzungen gemacht:

- 1) Die Wasserstoffdiffusion ist ein klassischer Sprungprozeß über ein Bravais-Gitter von isoenergetischen Wasserstoffplätzen; benachbarte Plätze sind durch die Sprungvektoren $\underline{s}_i$ untereinander verbunden;

es gibt nur Wasserstoffsprünge auf nächste Nachbarplätze. Falls das Wasserstoffuntergitter nicht ein Bravais-Gitter ist, sondern sich durch eine Überlagerung von n Bravais-Gittern beschreiben läßt, muß die Mastergleichung Gl. (4.12) durch ein System von n Mastergleichungen ersetzt werden; die inkohärente Streufunktion ist dementsprechend eine Überlagerung von n Lorentz-Kurven /1.14, 1.8/.

- 2) Die mittlere Verweilzeit τ auf einem Platz ist viel länger als die Dauer τ_S eines Sprunges, die sich mit Hilfe der mittleren Geschwindigkeit eines Teilchens im freien Flug, also über die Beziehung $\tau_S = |\underline{s}_1| / \sqrt{kT/2\pi m_H}$ zu typischerweise etwa 10^{-13} s abschätzen läßt. Bei sehr hohen Temperaturen und entsprechend hohen Sprungraten verliert die Chudley-Elliott-Streufunktion also möglicherweise ihre Gültigkeit.
- 3) Wasserstoffschwingungen und Wasserstoffdiffusion sind unkorreliert.
- 4) Die Wasserstoffkonzentration ist so niedrig, daß Platzblockierungseffekte und Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkungen keine Rolle spielen; aufeinander folgende Sprünge sind unkorreliert.

An zwei Beispielen soll nun kurz die Anwendung des Chudley-Elliott-Modells demonstriert werden. Das erste Beispiel ist die Wasserstoff-Diffusion auf einem kubisch flächenzentrierten H-Untergitter (H in Pd /4.4/) mit der Koordinationszahl 12 und der Sprunglänge $\ell = a\sqrt{2}/2$ (a ist die Gitterkonstante); die Sprungrichtungen sind die (110)-Richtungen. Dann folgt aus Gl. (4.17) [mit $2\cos x = \exp(ix) + \exp(-ix)$]:

$$\begin{aligned} \Lambda(\underline{Q}) = \frac{1}{12\tau} & \left[12 - 2\cos\left(\frac{a}{2}(Q_x+Q_y)\right) - 2\cos\left(\frac{a}{2}(Q_x-Q_y)\right) \right. \\ & - 2\cos\left(\frac{a}{2}(Q_x+Q_z)\right) - 2\cos\left(\frac{a}{2}(Q_x-Q_z)\right) \\ & \left. - 2\cos\left(\frac{a}{2}(Q_y+Q_z)\right) - 2\cos\left(\frac{a}{2}(Q_y-Q_z)\right) \right] . \end{aligned} \quad (4.19)$$

In Abb. 4.1 wird diese Funktion mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Man kann sich durch Taylor-Entwicklung der Kosinusfunktionen und durch Einsetzen der bekannten Beziehung für den Diffusionskoeffizienten

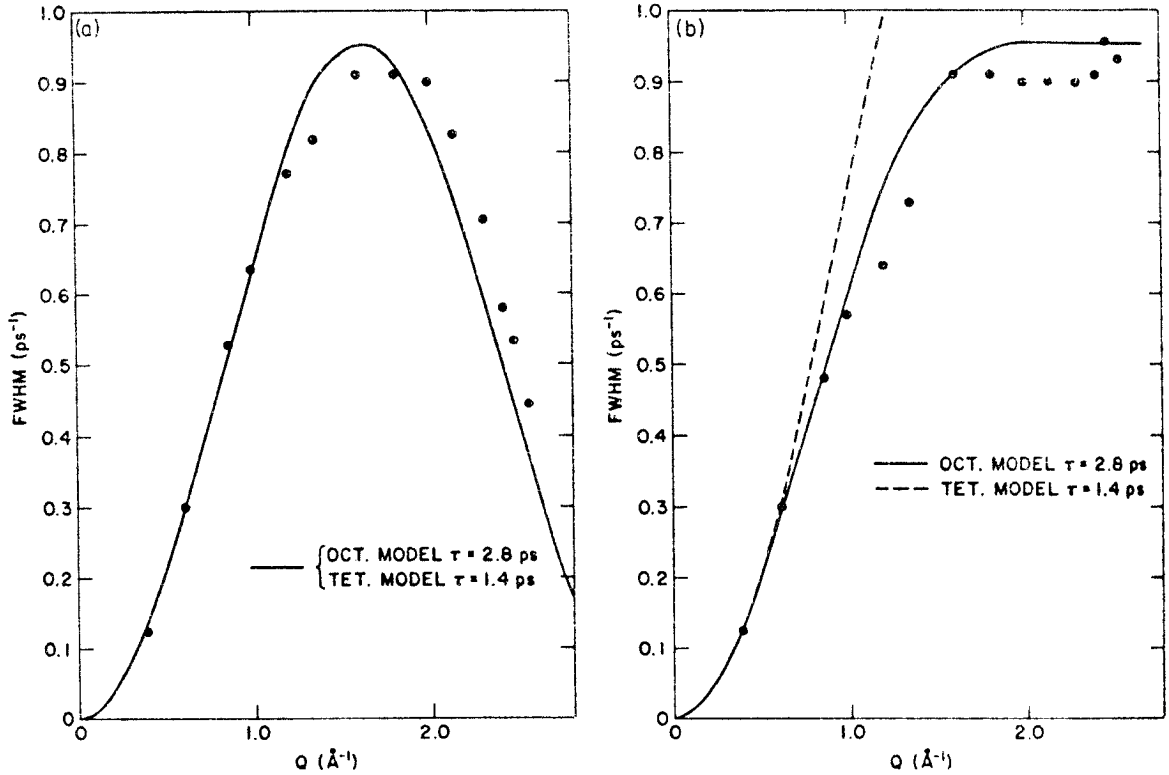


Abb. 4.1:
Quasielastische Linienbreiten in $\text{PdH}_{0.03}$ /4.4/ für
a) (100)-Richtung (— Oktaedermodeil und Tetraedermodeil)
b) (110)-Richtung (— Oktaedermodeil, --- Tetraedermodeil)

$$D = \frac{\ell^2}{6\tau} \quad (4.20)$$

leicht davon überzeugen, daß Gl. (4.15) für kleine Q -Werte erwartungsgemäß in das bei kleinem Q generell gültige Q^2 -Gesetz (Gl. (4.11)) übergeht.

Das zweite Beispiel betrifft die Sprungdiffusion in Flüssigkeiten, für die Chudley und Elliott ihr Modell ursprünglich aufgestellt hatten /4.2/. Die Diffusionssprünge erfolgen in beliebige Richtungen mit der konstanten Sprunglänge ℓ . Gl. (4.17) muß dann räumlich gemittelt werden.

$$\begin{aligned} \langle \Lambda(Q) \rangle &= \frac{1}{\tau} (1 - \langle e^{iQ\ell \cos \vartheta} \rangle) \\ &= \frac{1}{\tau} \left(1 - \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi e^{iQ\ell \cos \vartheta} \sin \vartheta d\vartheta \right) \\ &= \frac{1}{\tau} \left(1 - \frac{\sin Q\ell}{Q\ell} \right) \end{aligned} \quad (4.21)$$

Nimmt man als Dimension für die Streufunktion wieder meV^{-1} und benutzt noch Gl. (4.20), so erhält man die für die vorliegende Arbeit wichtige Formel

$$\Lambda(Q) = \frac{6\pi D}{\ell^2} \left(1 - \frac{\sin Q\ell}{Q\ell}\right) \quad . \quad (4.22)$$

Das Chudley-Elliott-Modell läßt sich auch für Wasserstoff in intermetallischen Verbindungen verallgemeinern, die energetisch unterschiedliche H-Plätze aufweisen [1.17]. Eine dementsprechende Analyse von quasielastischen Neutronenstreudaten erfordert jedoch einkristalline Proben, die es leider (noch?) nicht gibt, da bisher alle intermetallischen Verbindungen beim Beladen mit Wasserstoff in ein feines Pulver zerfallen. Zur Interpretation von Pulverdaten muß man auf pauschalere Modelle zurückgreifen.

4.1.3 Zwei-Zustands-Modell [4.5/

Wir betrachten ein Wasserstoffzwischengitter, in dem ein kleiner Teil der H-Plätze energetisch gegenüber den anderen Plätzen abgesenkt ist. Diese Plätze wirken für die diffundierenden Wasserstoffatome als Haftstellen. Wenn ein Wasserstoffatom zur Zeit $t = 0$ an einer Haftstelle sitzt, also im "gebundenen Zustand" ist, dann gibt

$$p(t) = \exp(-t/\tau_0) \quad (4.23)$$

die Wahrscheinlichkeit an, daß es nach der Zeit t immer noch gebunden ist; τ_0^{-1} bezeichnet also die Entkommrate. Nachdem der Wasserstoff schließlich entkommen ist, geht er in den "freien Zustand" über, in dem er über die energetisch höheren Plätze diffundiert. Die Wahrscheinlichkeit, den Wasserstoff noch nach der Zeit t im freien Zustand zu finden, ist

$$q(t) = \exp(-t/\tau_1), \quad (4.24)$$

wobei mit τ_1 die mittlere Zeit zwischen zwei Einfangereignissen und mit τ_1^{-1} die Einfangrate gemeint ist. Die gesamte Wasserstoffdiffusion kann man als einen ständigen und stochastischen Wechsel zwischen gebundenem und freiem Zustand ansehen. Die Selbstkorrelationsfunktion des gebundenen Zustands ergibt sich natürlich als

$$G_{so}(\underline{r}, t) = \delta(\underline{r}) \quad , \quad (4.25)$$

während für die Selbstkorrelationsfunktion des freien Zustandes die passende Chudley-Elliott-Selbstkorrelationsfunktion genommen wird. Bei der Aufstellung der Selbstkorrelationsfunktion des Zwei-Zustands-Modells ist nun zu beachten, daß der Wasserstoff zur Zeit $t = 0$ im freien oder im gebundenen Zustand starten kann und dann innerhalb der Zeit t den Ort $\underline{r}$ erreicht, indem er 0, 1, 2, ... oder ∞ mal seinen Zustand wechselt. Die Wahrscheinlichkeit, vom gebundenen Zustand aus nach i Zustandswechseln innerhalb der Zeit t am Ort $\underline{r}$ zu sein, sei $F_i^g(\underline{r}, t)$, die entsprechende Wahrscheinlichkeit beim Start im freien Zustand $F_i^f(\underline{r}, t)$. Für die Zwei-Zustands-Modell-Selbstkorrelationsfunktion gilt dann:

$$G_S^{ZZM}(\underline{r}, t) = \frac{\tau_0}{\tau_0 + \tau_1} \sum_{i=0}^{\infty} F_i^g(\underline{r}, t) + \frac{\tau_1}{\tau_0 + \tau_1} \sum_{i=0}^{\infty} F_i^f(\underline{r}, t) \quad . \quad (4.26)$$

Die Funktionen F_i^g und F_i^f findet man bei Singwi und Sjölander /4.6/ und bei Springer /1.14/, ebenso wie den für die Fouriertransformation von Gl. (4.26) benötigten Formalismus. Die resultierende inkohärente Streufunktion /4.5/

$$S_{inc}^{ZZM}(Q, \omega) = R_1 \frac{\Lambda_1 / \pi}{\Lambda_1^2 + (\hbar\omega)^2} + (1-R_1) \frac{\Lambda_2 / \pi}{\Lambda_2^2 + (\hbar\omega)^2} \quad (4.27)$$

besteht aus einer Überlagerung von zwei Lorentz-Funktionen mit den halben Halbwertsbreiten Λ_1 und Λ_2

$$\Lambda_{1,2} = \frac{\hbar}{2} (\tau_0^{-1} + \tau_1^{-1} + \Lambda(Q) \pm \sqrt{(\tau_0^{-1} + \tau_1^{-1} + \Lambda(Q))^2 - 4\Lambda(Q)\tau_0^{-1}}) \quad (4.28)$$

und den Gewichten R_1 und $(1-R_1)$

$$R_1 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{\Lambda(Q) \frac{\tau_1 - \tau_0}{\tau_1 + \tau_0} - \tau_0^{-1} - \tau_1^{-1}}{\sqrt{(\tau_0^{-1} + \tau_1^{-1} + \Lambda(Q))^2 - 4\Lambda(Q)\tau_0^{-1}}} \quad . \quad (4.29)$$

Bei der Herleitung wurde vorausgesetzt, daß die Streufunktion für die Diffusion im freien Zustand eine einzelne Lorentz-Funktion ist. $\Lambda(Q)$ ist deren Linienbreite (Gl. (4.17)), also je nach untersuchtem System z.B. Gl. (4.11a) oder Gl. (4.19) oder Gl. (4.21).

Abbildung 4.2 illustriert die Streufunktion des Zwei-Zustands-Modells. Für kleines Q fällt das Gewicht der breiten Komponente auf Null ab, und die Linienbreite der schmalen Komponente ist proportional zu Q^2 ; die Streufunktion zeigt also das richtige asymptotische Verhalten. Bei großem Q reflektiert die schmale Komponente die Entkommsprünge aus den Haftstellen und die breite Komponente die Transportsprünge in den ungestörten Gitterbereichen: die Streufunktion ist in diesem Q -Bereich sensibel für die Einzelsprungereignisse.

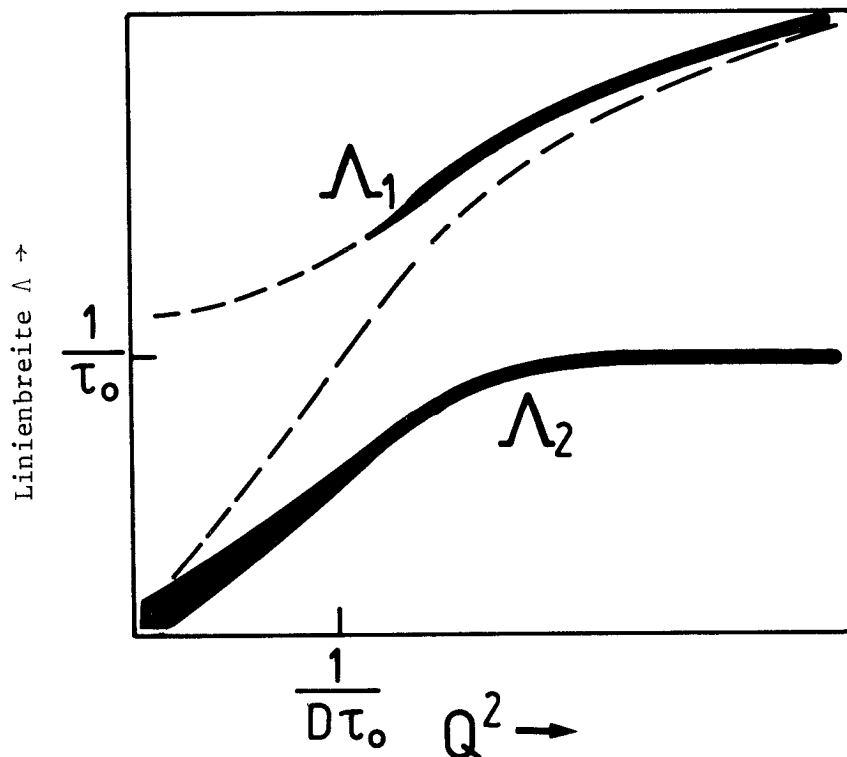


Abb. 4.2:

Q -Abhängigkeit der Linienbreiten und Intensitäten der zwei Lorentz-Funktionen der Streufunktion des Zwei-Zustands-Modells (die Strichdicke ist ein Maß für die Intensität)

4.1.4 Räumlich beschränkte Sprungprozesse

Außer der bisher behandelten Translationsdiffusion gibt es noch die sogenannte Rotationsdiffusion, bei der die Teilchenbewegung räumlich beschränkt ist /4.7/. Beispielsweise ist ein Proton, das an ein in einem Kristall rotierendes Atom gebunden ist (z.B. das SH^- -Ion in NaSH bei hohen Temperaturen), gewissermaßen über eine Kugelschale verteilt. Da das Teilchen niemals die Kugeloberfläche verläßt, bleibt die Wahrscheinlichkeit, es dort an einer bestimmten Stelle zu finden, endlich; im Gegensatz zur Translationsdiffusion fällt die Selbstkorrelationsfunktion also für $t \rightarrow \infty$ nicht auf Null ab, sondern auf den endlichen Wert $G_\infty(r)$, der mit der zeitlich gemittelten Einteilchendichte $\rho(r)$ identisch ist. Fouriertransformation der Selbstkorrelationsfunktion für die Rotationsdiffusion gibt also einen elastischen Streubeitrag, den sogenannten elastisch-inkohärenten Strukturfaktor (EISF), mit der Intensität

$$I_{\text{EISF}}(\underline{Q}) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\underline{Q}\underline{r}} \rho(\underline{r}) \, d\underline{r} \right|^2 \quad (4.30)$$

und einen quasielastischen Streubeitrag; $I_{\text{EISF}}(\underline{Q})$ kann als Ergebnis der Beugung der Neutronenwelle an der Struktur aufgefaßt werden, die das streuende Teilchen während der Kohärenzzeit des Neutrons besucht. Wir geben die zeitlich gemittelte (und normierte) Einteilchendichte sowie den dazugehörigen EISF für zwei Fälle an /4.8/:

- 1) Kontinuumsrotationsdiffusion auf einer Kugelschale mit dem Radius r_0

$$\rho(\underline{r}) = \delta(r - r_0) / 4\pi r_0^2$$

$$I_{\text{EISF}}(Q) = \left(\frac{\sin(Qr_0)}{Qr_0} \right)^2 = \left[j_0(Qr_0) \right]^2 \quad (4.31)$$

(j_0 ist die nullte sphärische Besselfunktion) ;

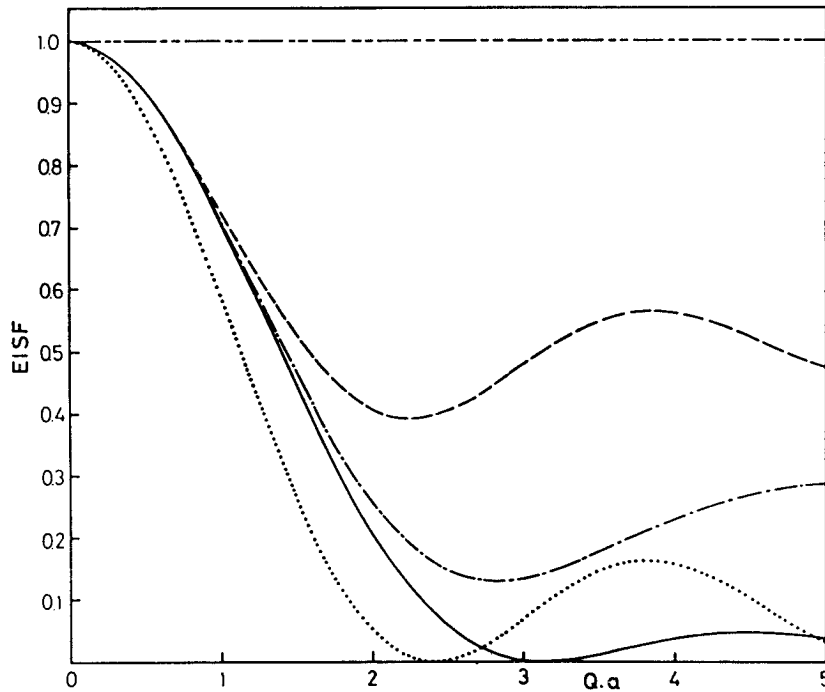


Abb. 4.3:

Elastisch-inkohärenter Strukturfaktor für verschiedene Rotationsmodelle
(nach /4.8/)

- -- — — — keine Bewegungskomponente parallel zu Q (z.B. zweizählige Sprungrotation mit $\underline{Q} \perp \underline{s}$ (Gl. (4.41)) oder Rotationsdiffusion auf einem Kreis mit $Q \perp$ Kreisfläche)
- Hantel räumlich gemittelt (Platzabstand $2a$) (Gl. (4.33))
- - - - - vielzählige Sprungrotation auf einem Kreis mit dem Radius a , räumlich gemittelt
- Rotationsdiffusion auf einem Kreis mit dem Radius a mit Q in der Kreisebene
- Rotationsdiffusion auf einer Kugel mit dem Radius a (Gl. (4.31))

- 2) 180° -Sprungrotation, d.h. Hin- und Herspringen auf einer hantelförmigen Anordnung von zwei Plätzen mit dem Abstandsvektor $\underline{s}$

$$\rho(\underline{r}) = \frac{1}{2} [\delta(\underline{r}) + \delta(\underline{r} + \underline{s})]$$

$$I_{\text{EISF}}(Q) = \frac{1}{2} (1 + \cos Qs) \quad . \quad (4.32)$$

Im Falle pulverförmiger Proben ergibt sich durch Orientierungsmittelung

$$I_{\text{EISF}}(Q) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\sin Qs}{Qs} \right) \quad . \quad (4.33)$$

Diese sowie einige andere EISF sind in Abb. 4.3 veranschaulicht /4.8/.

Für den letztgenannten Fall wollen wir im folgenden die inkohärente Streufunktion explizit berechnen /1.14/. Das Teilchen kann sowohl von Platz 1 als auch von Platz 2 aus starten. Für die Besetzungswahrscheinlichkeit des Platzes 1 gilt

$$\begin{aligned}\frac{dp_1(t)}{dt} &= -\frac{1}{\tau} p_1(t) + \frac{1}{\tau} p_2(t) \\ &= -\frac{1}{\tau} p_1(t) + \frac{1}{\tau} (1-p_1(t)) \quad ,\end{aligned}\quad (4.34)$$

wenn $p_1(0) = 1$ ist, d.h. wenn das Teilchen vom Platz 1 aus startet; als Lösung dieser Differentialgleichung ergibt sich

$$p_1(t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \exp(-2t/\tau) \equiv p(t) \quad . \quad (4.35)$$

Für die Selbstkorrelationsfunktion folgt

$$G_s^1(\underline{r}, t) = \delta(\underline{r})p(t) + \delta(\underline{r}-\underline{s}) [1-p(t)] ; \quad (4.36)$$

dabei bedeutet der obere Index an G_s^1 , daß das Teilchen auf Platz 1 gestartet ist. Ganz analog gilt für den Fall, daß das Teilchen vom Platz 2 aus startet:

$$G_s^2(\underline{r}, t) = \delta(\underline{r})p(t) + \delta(\underline{r}+\underline{s}) [1-p(t)] . \quad (4.37)$$

Die gesamte Selbstkorrelationsfunktion ergibt sich als Mittelwert von Gl. (4.36) und (4.37), also als Mittelung über die Selbstkorrelationsfunktionen für die beiden Anfangszustände

$$G_s^{\text{Hantel}}(\underline{r}, t) = \delta(\underline{r})p(t) + [\delta(\underline{r}+\underline{s}) + \delta(\underline{r}-\underline{s})] [1-p(t)] / 2 . \quad (4.38)$$

Räumliche Fouriertransformation führt zur intermediären Streufunktion

$$I(\underline{Q}, t) = p(t) (1 - \cos \underline{Q}\underline{s}) + \cos \underline{Q}\underline{s} ; \quad (4.39)$$

anschließende zeitliche Fouriertransformation ergibt

$$S_{\text{inc}}^{\text{Hantel}}(\underline{Q}, \omega) = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \underline{Q}\underline{s}\right) \delta(\omega) + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos \underline{Q}\underline{s}\right) \frac{1}{\pi} \frac{2/\tau}{(2/\tau)^2 + \omega^2} . \quad (4.40)$$

Diese Streufunktion hängt sehr stark von der Orientierung von $\underline{Q}$ und $\underline{s}$ zueinander ab; für $\underline{Q} \perp \underline{s}$ findet man

$$S_{\text{inc}}^{\text{Hantel}}(Q, \omega) = \delta(\omega) \quad , \quad (4.41)$$

dagegen für $\underline{Q} \parallel \underline{s}$

$$S_{\text{inc}}^{\text{Hantel}} = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos Qs\right) \delta(\omega) + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos Qs\right) \frac{1}{\pi} \frac{2/\tau}{(2/\tau)^2 + \omega^2} \quad . \quad (4.42)$$

Wichtig ist der Fall der Zufallsorientierung (Pulver-Mittelung):

$$S_{\text{inc}}^{\text{Hantel}} = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{\sin Qs}{Qs}\right) \delta(\omega) + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{\sin Qs}{Qs}\right) \frac{1}{\pi} \frac{2/\tau}{(2/\tau)^2 + \omega^2} \quad (4.43)$$

4.2 H-Diffusionskoeffizient in den intermetallischen Hydriden

Ti_{0.8}Zr_{0.2}CrMnH₃ /1.15/ und LaNi₅H₆ /4.9/

Abbildung 4.4 zeigt typische QNS-Spektren für Ti_{0.8}Zr_{0.2}CrMnH₃, die am Rückstreuспекrometer in Jülich aufgenommen wurden. Die durchgezogenen Kurven sind die Ergebnisse von Fits mit Lorentz-Kurven, die im Fit-Programm numerisch mit der instrumentellen Auflösungsfunktion gefaltet wurden. Abbildung 4.5 illustriert die Gültigkeit des Q²-Gesetzes und gleichzeitig den stark störenden Effekt der Mehrfachstreuung am Beispiel von LaNi₅H₆.

Die Verfälschung der Linienbreiten durch Mehrfachstreuung fällt bei kleinen Q-Werten, also bei kleinen Streuwinkeln, besonders stark ins Gewicht. Hier sind die meisten der zweifach gestreuten Neutronen, die den größten Anteil bei der Mehrfachstreuung ausmachen, zweimal bei großen Q-Werten gestreut worden, wo die Streufunktion breit ist. Dies täuscht zu große Linienbreiten bei kleinen Q-Werten vor. Bei großen Q-Werten dagegen ist der Einfluß der Mehrfachstreuung nicht gravierend. Hier werden die meisten der zweifach gestreuten Neutronen zweimal bei mittleren Q oder einmal bei großem und einmal bei kleinem Q gestreut. In beiden Fällen weicht die resultierende Linienbreite kaum von der der einfach gestreuten Neutronen ab.

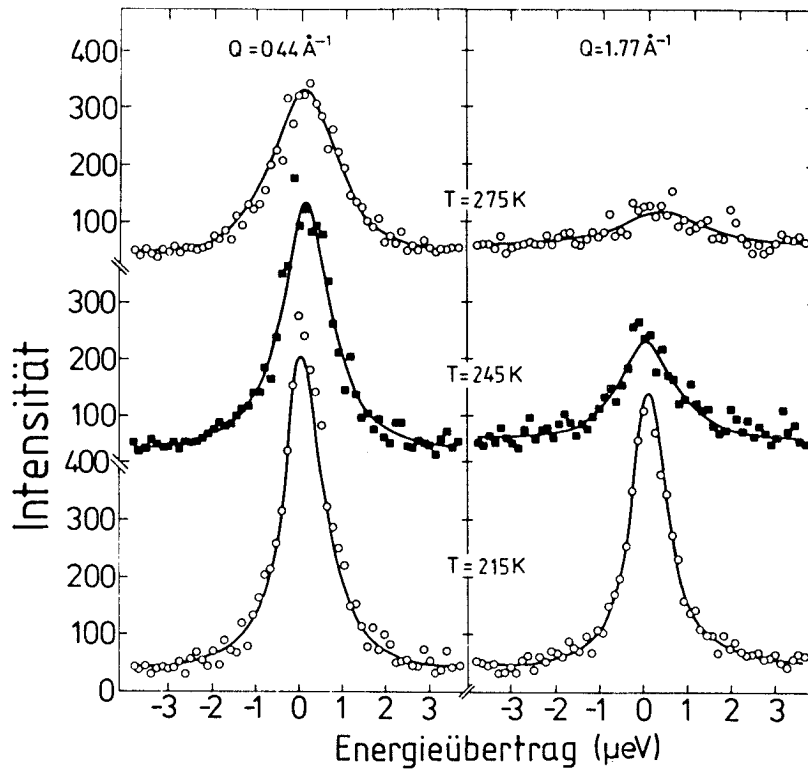


Abb. 4.4: QNS-Spektren von $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMnH}_3$, aufgenommen am Jülicher Rückstreuenspektrometer:

a) $Q = 0,44 \text{ \AA}^{-1}$, b) $Q = 1,85 \text{ \AA}^{-1}$

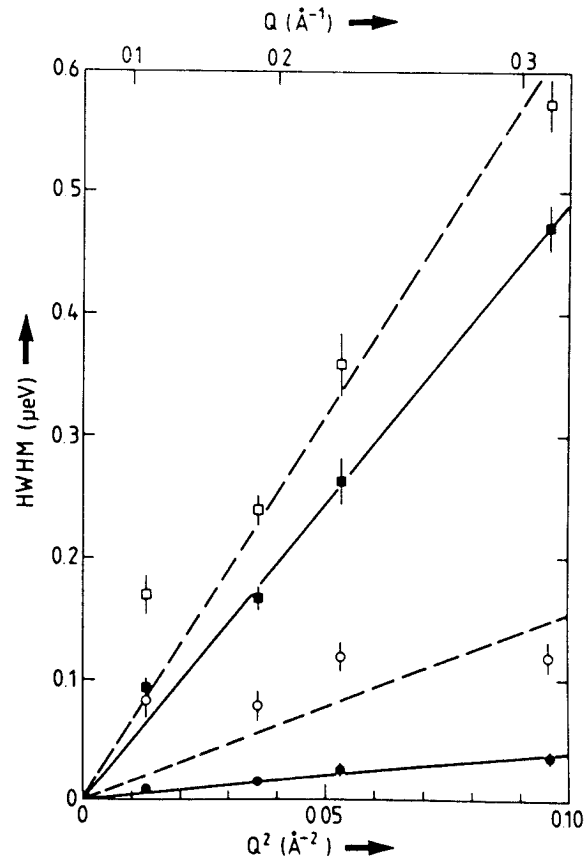


Abb. 4.5:

Quasielastische Linienbreiten von LaNi_5H_6 bei kleinem Q , aufgetragen gegen Q^2 vor (o,) und nach (o,) Mehrfachstreuungkorrektur; o, o 303 K , , 373 K

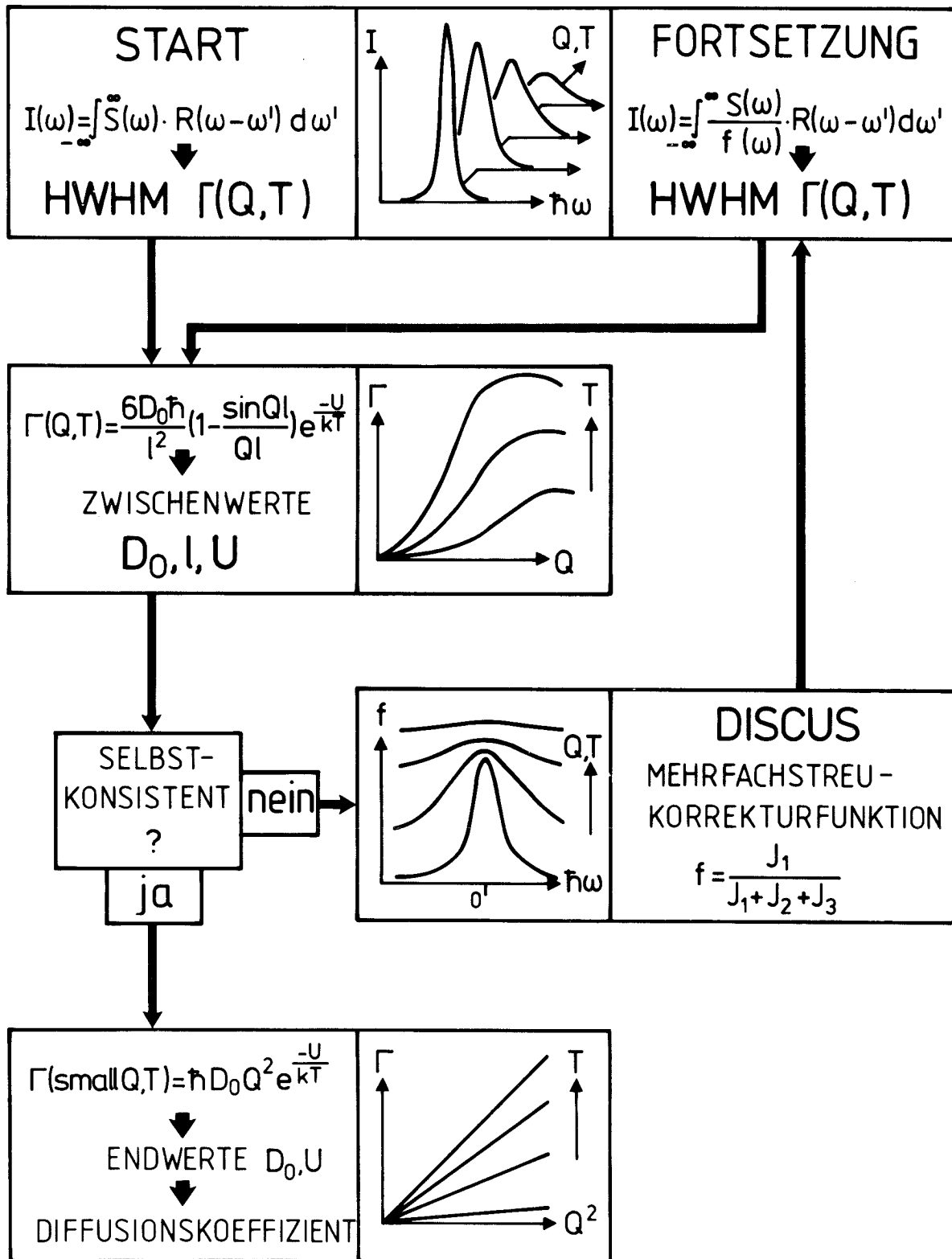


Abb. 4.6:

Flußdiagramm des iterativen Mehrfachstreuokorrektur-Verfahrens

Zur Korrektur der Mehrfachstreuereffekte wurde unter Zuhilfenahme des Monte-Carlo-Programms DISCUS /4.10/ das in Abb. 4.6 als Fließdiagramm dargestellte iterative Verfahren erstellt. Die Simulation des Streuvorganges in DISCUS erfordert die Kenntnis der Streufunktion bei großem Q , die sehr kompliziert (siehe Kap. 4.3) und in der Regel unbekannt ist. Wir müssen deshalb pragmatisch vorgehen: Angesichts der Vielzahl von Sprungrichtungen in intermetallischen Hydriden, vor allem in pulverförmigen Proben, erscheint eine flüssigkeitsähnliche isotrope Anordnung von Zwischengitterplätzen als eine vernünftige und für Mehrfachstreuokorrekturzwecke ausreichende Näherung; die entsprechende Streufunktion ist eine Lorentz-Kurve mit der Linienbreite Gl. (4.22). Das iterative Korrekturverfahren läuft nun folgendermaßen ab (siehe Abb. 4.6): Zunächst werden alle gemessenen QNS-Spektren unter Berücksichtigung der Spektrometerauflösung mit einer Lorentz-Kurve gefittet. An die erhaltenen Halbwertsbreiten $\Gamma(Q,T)$ wird Gl. (4.22) und das Arrhenius-Gesetz für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten gleichzeitig angepaßt (Simultanfit) und die Sprunglänge ℓ sowie der Vorfaktor D_0 und die Aktivierungsenergie U des Diffusionskoeffizienten bestimmt. Mit diesen drei Parametern (und natürlich auch mit den notwendigen Angaben über die Streueigenschaften der Probe) wird nun in DISCUS der Streuprozess simuliert und für die verschiedenen Detektoren (Q -Werte) Korrekturfaktoren $f_Q(\omega)$ bestimmt. Sie geben das Verhältnis

$$f_Q(\omega) = \frac{J_1(\omega)}{J_1(\omega) + J_2(\omega) + J_3(\omega)} \quad (4.44)$$

an, wobei J_1 der Fluß der i -fach gestreuten Neutronen ist. Indem man nun im Fitprogramm die inkohärente Streufunktion für Einfachstreuung kanalweise durch diesen Korrekturfaktor teilt und somit gewissermaßen mit der Mehrfachstreuelfunktion fittet, erhält man korrigierte Linienbreiten und daraus dann korrigierte Werte für ℓ , D_0 und U . Diese Ausgabewerte müssen mit den Eingabewerten für DISCUS übereinstimmen, andernfalls wird der Zyklus ein weiteres Mal durchlaufen. Nach drei Iterationen ist in der Regel Selbstkonsistenz erreicht; Abb. 4.7 zeigt, wie gut die Flüssigkeitsnäherung Gl. (4.22) die Q -Abhängigkeit der Linienbreiten nach Mehrfachstreuokorrektur wiedergibt. Besonders interessant ist ein Blick auf die Fehlerbalken, die für die Meßpunkte bei kleinen Q -Werten nach Mehrfachstreuokorrektur kleiner als die eingezeichneten Punkte sind: offensichtlich ist die Linienform perfekt Lorentz-förmig, d.h. die Streu-

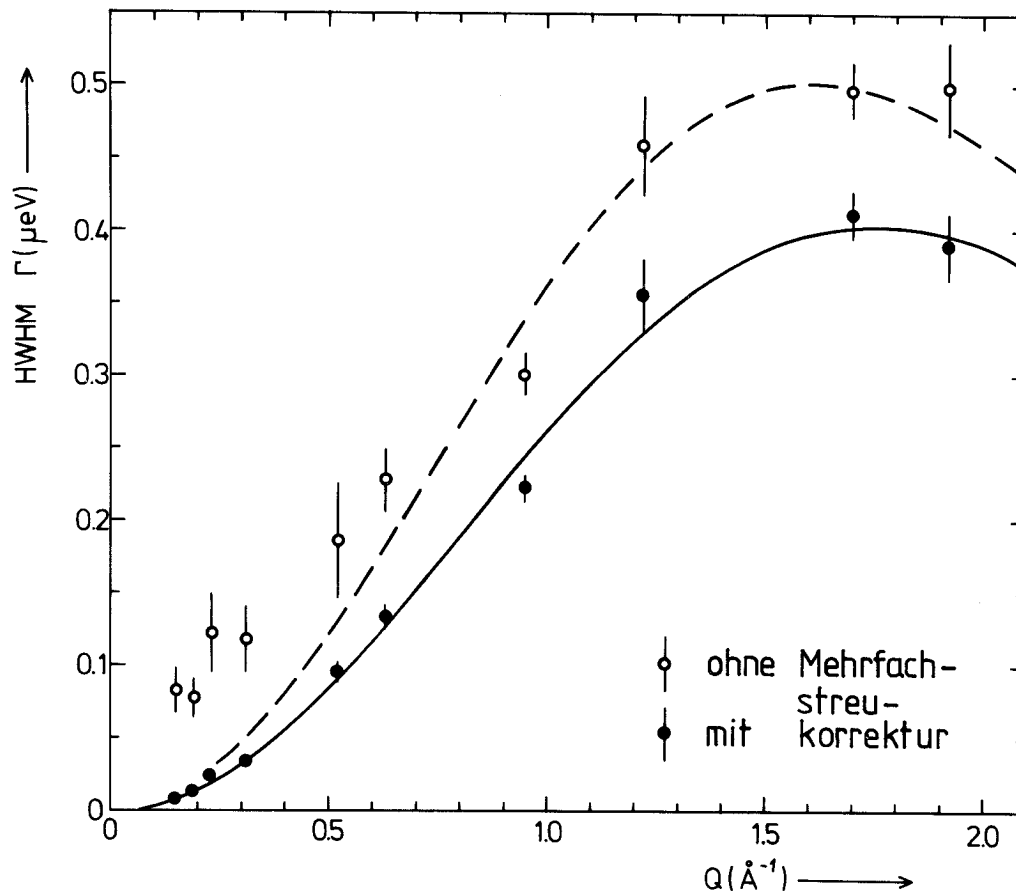


Abb. 4.7:
Quasielastische Linienbreiten von LaNi_5H_6 bei 303 K als Funktion von Q:
 -- o -- o -- vor Mehrfachstreuung
 — o — o — nach Mehrfachstreuung

funktion ist erwiesenermaßen eine einzelne Lorentz-Kurve (siehe Gl. (4.10))*.

Die Mehrfachstreuung (siehe unkorrigierte Meßpunkte) verbreitert die Streufunktion nicht nur, sondern verändert dabei auch die Linienform (ersichtlich an den großen Fehlerbalken). Bei großen Q-Werten dagegen ist die Streufunktion ganz offensichtlich nicht eine einzelne Lorentz-Funktion, denn ein entsprechender Fit liefert - ohne oder mit Mehrfachstrenkkorrektur - große Fehlerbalken (für eine detaillierte Analyse der Streufunktion bei großen Q-Werten verweisen wir auf den nächsten Abschnitt). Wenn in der iterativen Mehrfachstrenkkorrekturprozedur (Abb. 4.6) Selbstkonsistenz erreicht ist, werden in einem abschließenden Schritt aus den Linienbreiten der bei kleinen Q-Werten gemessenen QNS-Spektren mithilfe von Gleichung (4.11) (siehe Abb. 4.5) die H-Diffusionskoeffizienten $D(T)$

* Diese Feststellung ist auch für das Verständnis des Diffusionsmechanismus von großer Bedeutung. Wir kommen auf S. 107 darauf zurück.

für die jeweilige Temperatur bestimmt, die in Abb. 4.8 und Abb. 4.9 logarithmisch gegen die reziproke Temperatur aufgetragen sind (Arrhenius-Diagramme). Die durch Mehrfachstreuung vorgetäuschte Linienverbreiterung ist umso größer, je schmaler die Linienbreiten sind; daher ergeben sich ohne Mehrfachstreckkorrektur zu hohe Absolutwerte des Diffusionskoeffizienten und zu niedrige Aktivierungsenergien.

Ein weiteres technisches Problem bei der Bestimmung von Diffusionskoeffizienten mithilfe von QNS kann eine Störung durch andere Bewegungsformen sein. Meistens können diese jedoch aufgrund der unterschiedlichen Q-Abhängigkeit ihrer Streufunktionen voneinander getrennt werden. Eine Trennung ist natürlich leicht möglich, wenn die Bewegungsformen auf unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen. Die von verschiedenen Autoren veröffentlichten Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in LaNi_5H_6 sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Inzwischen ist klar, daß Fischer et al. /3.57/ und Noréus et al. /4.11/ irrtümlicherweise eine lokalisierte Wasserstoffbewegung in LaNi_5H_6 ausgemessen haben und diese als Wasserstoffdiffusion fehlinterpretiert haben; das erklärt ihre merkwürdigen Ergebnisse. Lebensant et al. /4.12/ haben die Wasserstoffdiffusion in LaNi_5H_6 mit der erforderlichen hohen Energie- bzw. Zeitauflösung untersucht, aber sie haben ihre Daten nicht bezüglich Mehrfachstreuung korrigiert; das erklärt ihre niedrigere Aktivierungsenergie. Der Absolutwert ihres Diffusionskoeffizienten ist falsch (um den Faktor 2π zu niedrig): bei einer Überprüfung der Originaldaten wurde ein trivialer Auswertefehler entdeckt.

Zum Vergleich enthält Tab. 4.1 auch NMR-Daten. Unterschiedliche NMR-Verfahren ergeben ähnliche Resultate für den Diffusionskoeffizienten, mit Ausnahme der Ergebnisse von Karlicek und Lowe /4.17, 4.18/, die eine gepulste Feldgradienten-Technik benutzt haben und viel zu hohe Aktivierungsenergien finden. Da die LaNi_5H_6 -Partikel nur $0,03\text{ }\mu\text{m}$ groß sind (dieser Wert ergab sich aus der Linienverbreiterung der Bragg-Reflexe, siehe Kap. 3.5), die Distanz, über die bei der gepulsten Feldgradienten-NMR-Technik der Diffusionskoeffizient ausgemessen wird, aber einige Zehntel μm beträgt, sind wahrscheinlich kinetische Hemmungen an den Partikelgrenzflächen die Ursache für die beobachtete hohe Aktivierungsenergie.

Der Hauptnachteil der quasielastischen Neutronenstreutechnik zur Bestimmung von Wasserstoffdiffusionskoeffizienten ist die begrenzte Auflösung

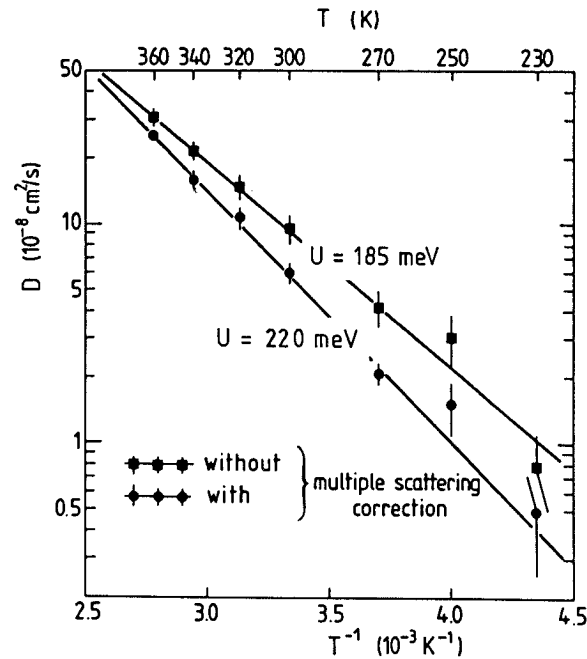


Abb. 4.8:
Arrhenius-Auftragung der H-Diffusionskoeffizienten in
 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMnH}_3$ ohne () und mit (o) Mehrfachstreu-korrektur

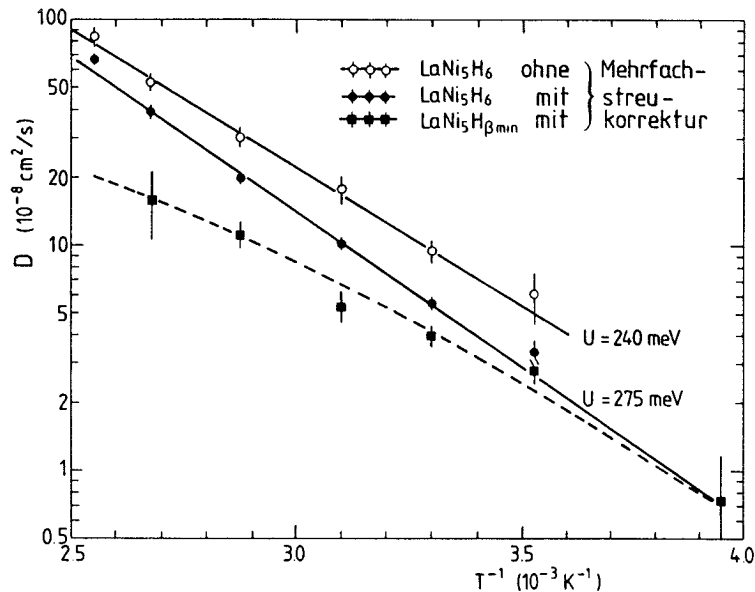


Abb. 4.9:
Arrhenius-Auftragung der H-Diffusionskoeffizienten in LaNi_5H_6 ohne (o) und
und mit (o) Mehrfachstreu-korrektur; die Ergebnisse für eine zweiphasige
Probe (), die für Neutronen effektiv eine β -Phasen-Probe an der Phasengrenze
darstellt, sind mit eingezeichnet. Der Wasserstoffgehalt $\beta_{\min}$ an der
Phasengrenze nimmt mit zunehmender Temperatur ab (das Zwei-Phasen-Gebiet wird
schmäler), und der Wasserstoffdiffusionskoeffizient sinkt deutlich relativ
zu dem in LaNi_5H_6 ; das bedeutet eine umgekehrte Konzentrationsabhängigkeit.

Tabelle 4.1:
Veröffentlichte Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff
in LaNi_5H_6

D_0 (cm^2/s)	u (meV)	$D_{300\text{K}}$ (cm^2/s)	Methode ^{a)}	Zitat
		$120 \cdot 10^{-8}$	QNS	3.57
$0,6 \cdot 10^{-4}$	110	$85 \cdot 10^{-8}$	QNS	4.11
$8,8 \cdot 10^{-5}$	242	$0,8 \cdot 10^{-8}$	QNS	4.12
$2,1 \cdot 10^{-3}$	275	$5,0 \cdot 10^{-8}$	QNS	4.8
$1,5 \cdot 10^{-4}$	218	$3,2 \cdot 10^{-8}$	NMR-CW	4.13
$3,2 \cdot 10^{-4}$	249	$2,1 \cdot 10^{-8}$	NMR- $T_{1\rho}$	4.14
$8 \cdot 10^{-4}$ b)	230	$11 \cdot 10^{-8}$	NMR- T_1	4.15
$1,6 \cdot 10^{-3}$	300	$1,5 \cdot 10^{-8}$	NMR- T_{2d}	4.16
$1,4 \cdot 10^{-1}$	412	$1,4 \cdot 10^{-8}$	NMR-APFG	
	206			4.17
	302		NMR- T_1	4.18
	218		NMR- T_1	

- a) NMR-CW = Breitlinien ("continuous wave") NMR,
 NMR- $T_{1\rho}$ = NMR-Spin-Gitter-Relaxation im rotierenden System,
 NMR- T_1 = NMR-Spin-Gitter-Relaxation,
 NMR- T_{2d} = dipolarer Anteil der (transversen) Spin-Spin-Relaxation
 NMR-APFG = gepulste Feldgradienten-NMR ("alternating pulsed field gradient")

- b) von Lebsanft et al. /4.12/ mithilfe der Sprunglänge von Halstead et al. /4.14/ berechnet

der Neutronenspektrometer: nur Diffusionskoeffizienten von etwa $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ und höher können gemessen werden. Die dazu erforderlichen "kalten" Neutronen gab es bis in jüngster Vergangenheit nur an einigen westeuropäischen Forschungsreaktoren, und nur zwei Instrumente, nämlich die Rückstreuungsspektrometer in Jülich und in Grenoble, erlauben Diffusionsmessungen mit der bei intermetallischen Hydriden häufig benötigten hohen Energieauflösung. Das erklärt, warum QNS-Diffusionsstudien fast ausschließlich in Westeuropa durchgeführt werden.

Vorteilhaft bei der quasielastischen Neutronenstreuung ist, daß Proben in jeder beliebigen Form (kompakt oder pulverförmig) untersucht werden können, und das in beliebiger Probenumgebung: Da es Konstruktionsmaterialien gibt, die für Neutronen praktisch transparent sind (siehe Abb. 1.2), kann ein extrem weiter Temperaturbereich überstrichen werden (von einigen mK bis zu einigen tausend K); auch unter in-situ-Bedingungen, also z.B. unter hohem Wasserstoffdruck, kann gemessen werden. Das Ergebnis eines QNS-Experiments ist der makroskopische Tracer-Diffusionskoeffizient (siehe Kap. 4.1.1). In Tabelle 4.2 sind für verschiedene intermetallische Hydride die veröffentlichten Wasserstoffdiffusionskoeffizienten zusammengestellt; zum Vergleich sind die Werte für Palladium und die Vb-Metalle hinzugefügt.

Tabelle 4.2:
Wasserstoffdiffusionskoeffizienten
in verschiedenen intermetallischen Hydriden
(die Werte für verdünntes PdH_x , NH_x , TaH_x und NbH_x sind zum Vergleich
hinzugefügt)

System	D_0 (cm^2/s)	u (meV)	$D_{300\text{K}}$ (cm^2/s)	Zitat
$\text{PdH}_{x \rightarrow 0}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	236	$5,7 \cdot 10^{-7}$	1.9
$\text{VH}_{x \rightarrow 0}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	45	$5,4 \cdot 10^{-5}$	4.19
$\text{Nb}_{x \rightarrow 0}$, $T > 270\text{K}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	106	$8,2 \cdot 10^{-6}$	4.19
$T < 250\text{K}$	$9 \cdot 10^{-5}$	68		4.19
$\text{TaH}_{x \rightarrow 0}$, $T > 270\text{K}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	140	$2,0 \cdot 10^{-6}$	4.19
$T < 200\text{K}$	$20 \cdot 10^{-6}$	40		4.19
Ti_2NiH_2	$2,0 \cdot 10^{-4}$	345	$3,2 \cdot 10^{-10}$	4.20
TiFeH	$7,2 \cdot 10^{-4}$	500	$2,9 \cdot 10^{-12}$	4.21
TiFeH	$4,2 \cdot 10^{-7}$	330	$1,2 \cdot 10^{-12}$	4.22
LaNi_5H_6	$3,2 \cdot 10^{-4}$	249	$2,1 \cdot 10^{-8}$	4.14
LaNi_5H_6	$2,1 \cdot 10^{-3}$	275	$5,0 \cdot 10^{-8}$	4.9
$\text{TiCr}_{1.8}\text{H}_{2.6}$		270		4.23
$\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{H}_3$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	225	$9,8 \cdot 10^{-8}$	1.16
$\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMnH}_3$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	220	$6,2 \cdot 10^{-8}$	1.15
$\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$	280	$1,3 \cdot 10^{-8}$	4.24

Die Kenntnis des Wasserstoffdiffusionskoeffizienten erlaubt Aussagen zur Kinetik der Wasserstoffabsorption bzw. -desorption. Diese heterogene chemische Reaktion setzt sich aus folgenden Elementarschritten zusammen: Transport des H_2 -Gases zur Oberfläche, dissoziative Chemisorption, Oberflächenmigration, Durchtritt durch die Oberfläche (Übergang vom chemisorbierten in den absorbierten Zustand), Diffusion in der verdünnten α -Phase, Phasenübergang, Diffusion in der Hydridphase. Angesichts dieser Komplexität ist für eine fundierte Interpretation makroskopisch gemessener Absorptions- bzw. Desorptionsraten unabhängige Information über wenigstens einige der o.g. Teilreaktionen unerlässlich. Mit Hilfe von QNS kann man den letzten Schritt separat studieren. Wenn die Wasserstoffdiffusion in der Hydridphase der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Wasserstoffabsorption ist, dann ergibt sich die Wasserstoffkonzentration c_t zur Zeit t eines als kugelförmig angenommenen Pulverteilchens mit dem Radius r als Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes /4.25/:

$$\frac{c_t}{c_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} \exp\left(-\frac{m^2 \pi^2 D t}{r^2}\right) \quad (4.45)$$

Für nicht zu kleine Zeiten dominiert der erste Term in der Summe und die Reaktion verläuft nach erster Ordnung mit der Ratenkonstanten

$$K^{\text{Diffusion}} = \pi^2 D / r^2 \quad (4.46)$$

Für die hier beabsichtigte Abschätzung ist die schwache Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten innerhalb des schmalen Homogenitätsbereichs des Hydrids vernachlässigbar; dies ist eine Voraussetzung für die Gültigkeit von Gl. (4.45) und (4.46). Im folgenden wollen wir für zwei intermetallische Hydride die nach Gl. (4.46) bestimmten Diffusionsraten mit makroskopisch gemessenen Absorptionsraten vergleichen und abschätzen, ob die Wasserstoffdiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein könnte. Für $Ti_{0.8}Zr_{0.2}CrMnH_3$ entnehmen wir den Diffusionskoeffizienten $D_{300K} = 6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ der Tab. 4.2 und den Partikelradius $r \approx 0,5 \text{ }\mu\text{m}$ der Rasterelektronenmikroskopaufnahme Abb. 4.10; die diffusionskontrollierte Reaktionsrate wäre ca. 200 s^{-1} , während experimentell ein Wert von $0,04 \text{ s}^{-1}$ für $K_{300K}^{\text{Absorption}}$ gefunden wurde /4.26/: die Wasserstoffdiffusion ist offensichtlich ein sehr schneller Prozeß. Im Gegensatz dazu erhält man für $TiFeH$, in dem Wasserstoff sehr langsam diffundiert ($D_{300K} = 2,9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, siehe Tabelle 4.2) und das eine

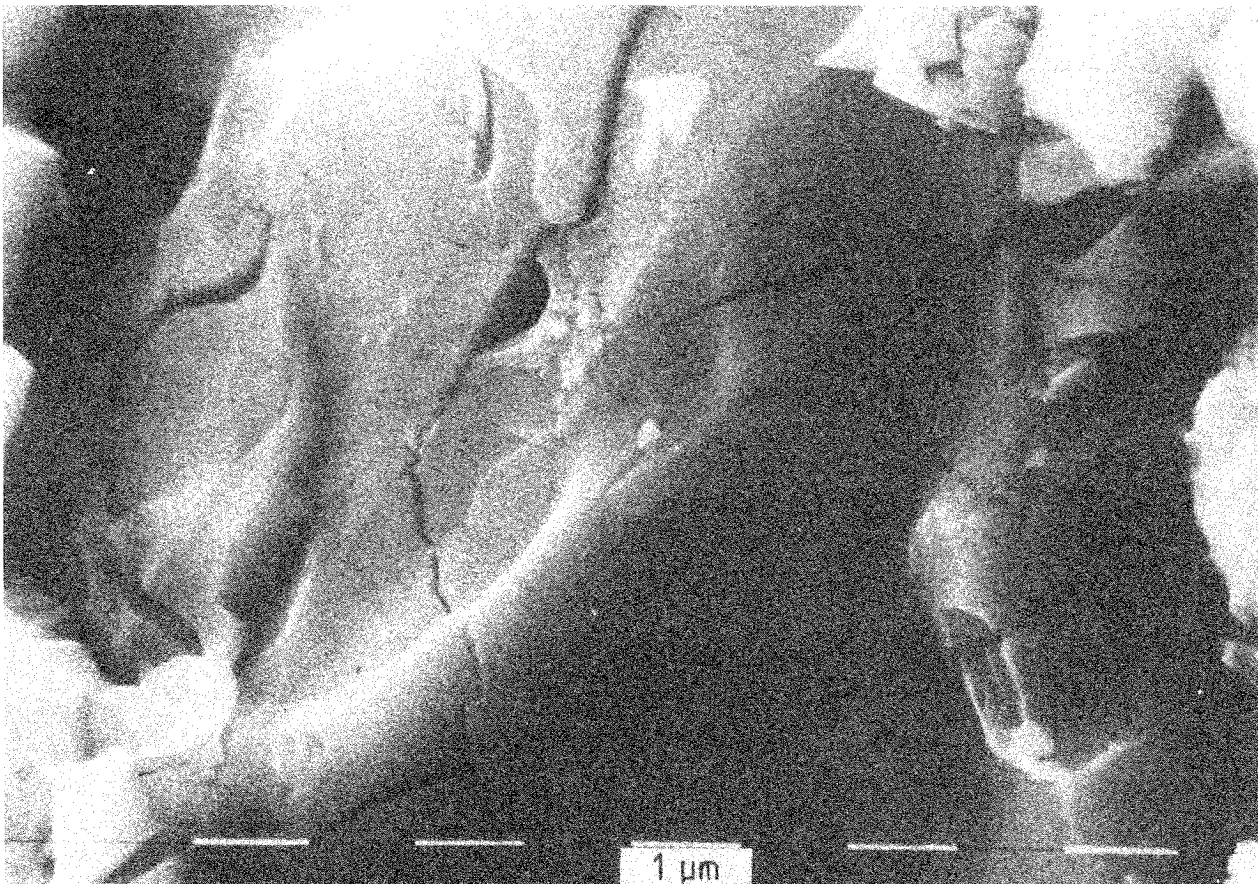


Abb. 4.10:
Rasterelektronenmikroskopaufnahme von $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMnH}_3$;
die Aufnahme ist auch für $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{H}_3$ typisch.

vergleichbare Teilchengröße hat, das physikalisch unsinnige Resultat, daß die diffusionskontrollierte Reaktionsrate $K_{300K}^{\text{Diffusion}} = 0,059 \text{ s}^{-1} / 4.27$ für den gesamten Absorptionsprozeß beträgt. Dieser Artefakt hat seine Ursache wahrscheinlich darin, daß wir den Tracer- oder Einstein-Diffusionskoeffizienten

$$D_t = (1-c) f(c) D_{ET} \quad , \quad (4.47)$$

der im QNS- oder im NMR-Experiment bestimmt wird, als Näherung für den chemischen oder Fickschen Diffusionskoeffizienten

$$D_{\text{chem}} = (1-c) \gamma_{th} D_{ET} \quad (4.48)$$

benutzt haben, der natürlich das makroskopische Diffusionsverhalten bestimmt; hierbei ist c eine dimensionslose, auf die theoretisch mögliche maximale Konzentration bezogene relative H-Konzentrationsangabe, $(1-c)$ der Blockierungsfaktor, $f(c)$ der Korrelationsfaktor, γ_{th} der thermodynamische Faktor und $D_{ET} = \ell^2/6\tau$ der Einzelteilchen-Diffusionskoeffizient. Im Grenzfall $c \rightarrow 0$ gehen Tracer-Diffusionskoeffizient und chemischer Diffusionskoeffizient erwartungsgemäß in den Einzelteilchendiffusionskoeffizienten über. Für höhere Wasserstoff-Konzentration betrachten wir nur den Fall, daß die H-H-Wechselwirkung vernachlässigbar ist. Dann enthält die freie Energie nur die Mischungsentropie der Teilchen und der Leerstellen:

$$F = RT \left[c \ln c + (1-c) \ln(1-c) \right] , \quad (4.49)$$

und für den thermodynamischen Faktor ergibt sich:

$$\gamma_{th} = \frac{c}{RT} \frac{\partial \mu}{\partial c} = \frac{c}{RT} \frac{\partial^2 F}{\partial c^2} = \frac{c}{RT} \frac{RT}{c(1-c)} = \frac{1}{(1-c)} \quad , \quad (4.50)$$

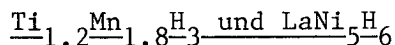
so daß

$$D_{\text{chem}} = \frac{1}{(1-c) f(c)} D_t \quad . \quad (4.51)$$

Für Systeme ohne Wechselwirkung hängt also der chemische Diffusionskoeffizient wegen der gegenseitigen Kompensation vom Blockierungsfaktor und thermodynamischen Faktor nicht von der H-Konzentration ab und ist bei höheren Konzentrationen deutlich größer als der Tracerdiffusionskoeffi-

zient. H-H-Wechselwirkungen beeinflussen den chemischen Diffusionskoeffizienten besonders in der Nähe von Phasenübergängen, wo eine kritische Verlangsamung des Diffusionskoeffizienten ("critical slowing-down") beobachtet wird /4.19, 4.28, 4.29/. Im allgemeinen unterschätzt man bei Verwendung des Tracer-Diffusionskoeffizienten in Gl. (4.46) die Diffusionsrate; wir können daher feststellen, daß die Wasserstoffdiffusion mit Sicherheit nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Wasserstoffabsorption von $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMn}/\text{H}$ ist, während die Wasserstoffabsorption in TiFe/H wahrscheinlich eine diffusionskontrollierte chemische Reaktion ist.

4.3 H-Diffusionsmechanismus in den intermetallischen Hydriden



Auf mikroskopischer Skala ist die Wasserstoff-Diffusion in intermetallischen Hydriden sehr kompliziert: Intermetallische Verbindungen sind aus unterschiedlichen Metallatomen aufgebaut und enthalten dementsprechend chemisch unterschiedliche Zwischengitterplätze; in TiMn_2 z.B. (siehe Kap. 3.3) gibt es Tetraeder aus vier Mn-Atomen, Tetraeder aus drei Mn-Atomen und einem Ti-Atom sowie Tetraeder aus zwei Mn- und zwei Ti-Atomen. Die letztgenannten sind wegen der hohen Wasserstoffaffinität von Titan für Wasserstoff am attraktivsten. Wegen der im allgemein recht komplexen Struktur intermetallischer Hydride (siehe Abb. 3.5 und Abb. 3.11) können auch chemisch identische Zwischengitterplätze unterschiedlich groß oder unterschiedlich stark verzerrt, also kristallographisch unterschiedlich sein. Dementsprechend enthalten intermetallische Verbindungen im allgemeinen ein ganzes Spektrum von Zwischengitterplätzen, die für Wasserstoff energetisch unterschiedlich sind. Eine mikroskopische Beschreibung der Wasserstoffdiffusion in derart komplexen Systemen, insbesondere auf der Basis von QNS-Messungen an pulverförmigen Proben, muß sich notwendigerweise auf die wesentlichen Gesichtspunkte beschränken. Das sind bei intermetallischen Hydriden:

- 1) Chudley-Elliott-Verhalten der Wasserstoff-Propagation über die energetisch höheren Zwischengitterplätze,
- 2) Einfangprozesse an den energetisch tieferen Zwischengitterplätzen,
- 3) Blockierungseffekte der tieferen Plätze und
- 4) Korrelationseffekte.

Die beiden letztgenannten Phänomene sind eine Folge der hohen Wasserstoffkonzentration. Im folgenden werden wir zeigen, daß man die energetisch unterschiedlichen Zwischengitterplätze in intermetallischen Verbindungen näherungsweise in zwei Klassen einteilen kann, nämlich in die energetisch tieferen (die wir als Haftstellen bezeichnen wollen) und die energetisch höheren Plätze, und daß man für die o.g. Phänomene im Rahmen eines entsprechenden Modells die inkohärente Streufunktion berechnen und mit QNS-Messungen vergleichen kann.

Einen instruktiven Überblick über die Temperaturabhängigkeit des Diffusionsverhaltens von Wasserstoff in $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{H}_3$ gibt Abb. 4.11, ohne daß dabei a priori irgendeine Annahme über die Streufunktion gemacht werden muß, wie das bei der Auswertung von QNS-Daten mit Fitprogrammen nötig ist. Dargestellt ist in einer semilogarithmischen Auftragung die Zeitabhängigkeit der intermediären Streufunktion $I(Q,t,T)$ (siehe Gl. (4.2)) bei konstantem $Q = 1,95 \text{ \AA}^{-1}$ für acht Temperaturen. Die Punkte in dieser Kurvenschar sind das Ergebnis einer direkten numerischen Fourier-Transformation der am Rückstreuspektrometer gemessenen QNS-Spektren, die gestrichelten Kurven sind visuelle Hilfslinien. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Wasserstoffatom, das zur Zeit $t = 0$ einen bestimmten Platz besetzt, sich nach Ablauf der Zeit t immer noch dort befindet (die intermediäre Streufunktion ist ja gerade ein Maß für diese Wahrscheinlichkeit!), ist bei 101 K innerhalb der Zeitauflösung des verwendeten Rückstreuspektrometers konstant, d.h. bei dieser Temperatur ist keine Wasserstoffdiffusion feststellbar. Bei 228 K ist bereits eine leichte t -Abhängigkeit von $I(Q,t,T)$ zu erkennen, die mit steigender Temperatur stark zunimmt. Sobald Wasserstoffdiffusion sichtbar wird, setzen sich die Kurven offensichtlich aus einer schnell und einer langsam zerfallenden Exponentialfunktion zusammen, wobei die erste bei kurzen und die zweite bei langen Zeiten dominiert. Dieses Verhalten läßt auf die Überlagerung von wenigstens zwei Lorentz-Funktionen in der Streufunktion $S(Q,\omega,T)$ schließen. Tatsächlich zeigt der Vergleich in Abb. 4.12, daß sich die experimentellen Spektren nicht mit einer, wohl aber mit zwei Lorentz-Kurven beschreiben lassen. Die Q -Abhängigkeit der mit einem solchen Fit gewonnenen (auflösungskorrigierten) Linienbreiten zeigt Abb. 4.13a. Für $Q \rightarrow 0$ strebt nur die Linienbreite der schmalen Komponente auf Null zu, während bei großen Q die breite Komponente eine ausgeprägtere Q -Abhängigkeit besitzt. Die Temperaturabhängigkeit der Breiten beider Kompen-

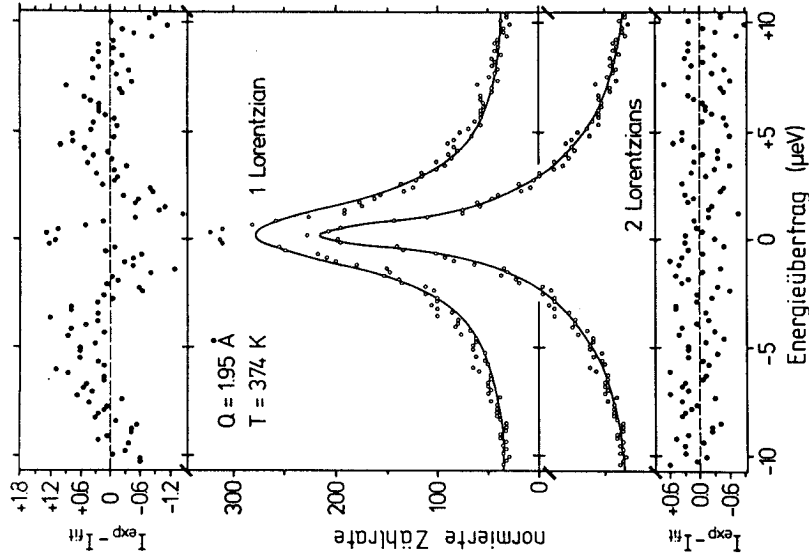


Abb. 4.11: Intermediäre Streufunktion $I(Q, t, T)$ für $Q = 1,95 \text{ \AA}^{-1}$ bei verschiedenen Temperaturen, erhalten aus einer direkten Fouriertransformation der experimentellen QNS-Spektren

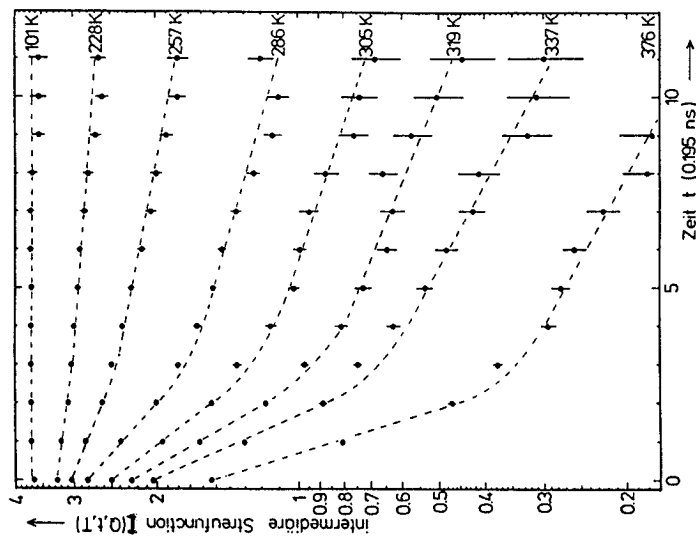


Abb. 4.12: Linienform-Analyse eines QNS-Spektrums von $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{H}_3$ bei 374 K; oben ist das Spektrum einer Lorentz-Kurve gefittet, die darüber abgebildete Fehlerverteilung zeigt ganz deutlich systematische Fehler an; unten ist das Spektrum mit zwei Lorentz-Kurven gefittet, die darunter abgebildete Fehlerverteilung zeigt nur statistische Schwankungen.

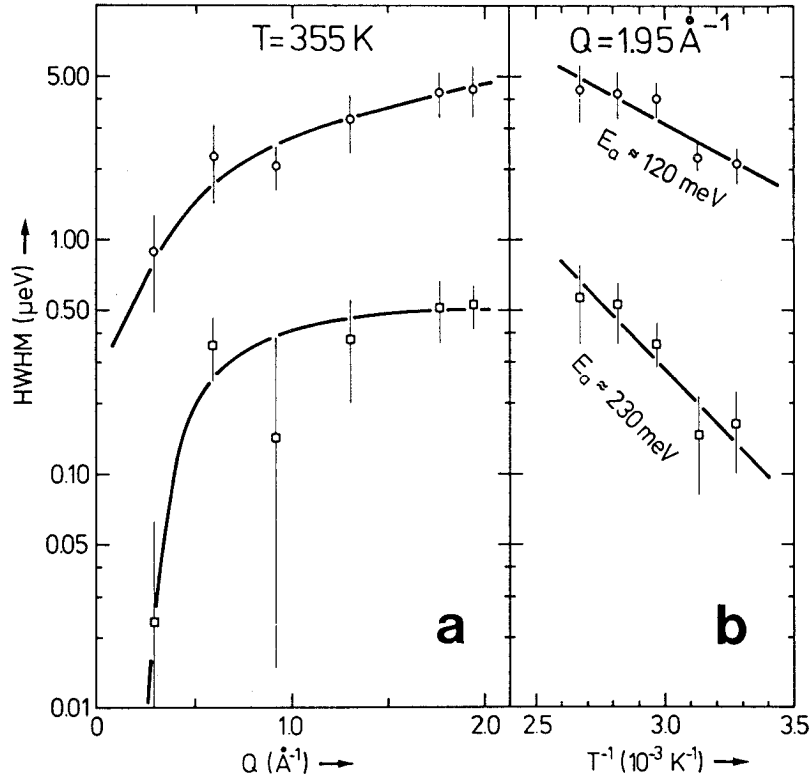


Abb. 4.13:
Q- und T-Abhängigkeit der Linienbreiten, die aus einer Anpassung
von zwei Lorentz-Kurven an die QNS-Spektren von
 $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{H}_3$ erhalten wurden.

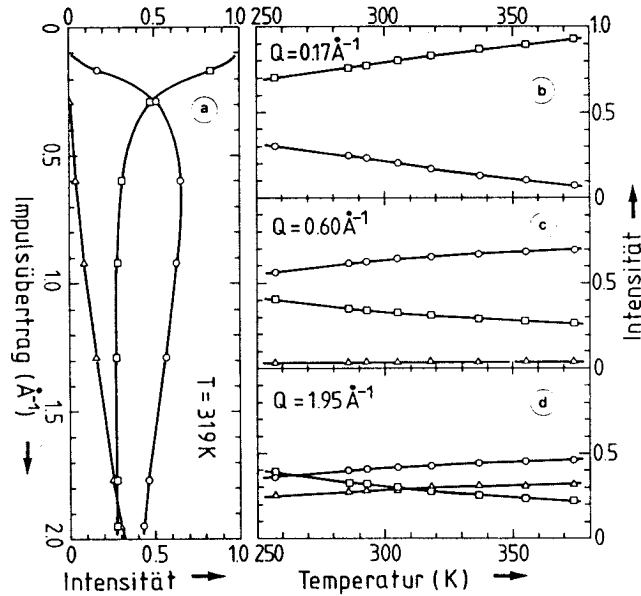


Abb. 4.14:
Q- und T-Abhängigkeit der Intensitäten der zwei Lorentz-Kurven von
Abb. 4.13 relativ zur gesamten Streuintensität bei T = 101 K

ten (Abb. 4.13b) gehorcht dem Arrhenius-Gesetz, wobei die schmale Komponente eine deutlich höhere Aktivierungsenergie als die breite Komponente hat. Unterhalb von 300 K kann die Verbreiterung der schmalen Lorentz-Kurve nicht mehr aufgelöst werden, daher ersetzen wir sie dann im Fitprogramm durch einen elastischen Streubeitrag. Abbildung 4.14a zeigt die Q -Abhängigkeit der Intensitäten beider Terme relativ zur gesamten Streuintensität bei 101 K. Beginnend bei 100 % für $Q = 0$ nimmt das Gewicht der schmalen Komponente kontinuierlich mit steigendem Q ab, während die breite Komponente zunächst zunimmt, dann aber zu großem Q hin auch wieder abnimmt. Im Gegensatz zu dem Verhalten unterhalb von $Q \approx 0,6 \text{ \AA}^{-1}$ fehlt bei großem Q ein beträchtlicher Teil der Intensität. Bei $Q = 0,6 \text{ \AA}^{-1}$ ist die Temperaturabhängigkeit beider Komponenten monoton (Abb. 4.14b), während bei $Q = 1,95 \text{ \AA}^{-1}$ (Abb. 4.14c) die Intensität der breiten Komponente ein Maximum durchläuft und dann wieder abnimmt, also wieder Intensität auf Kosten der breiten Komponente verlorenght.

Wenn wir nun die Ergebnisse dieser modellunabhängigen Auswertung diskutieren, dann sei zunächst festgestellt, daß diese Ergebnisse ohne Mehrfachstreuakorrektur erhalten wurden und deshalb quantitativ nicht zu wörtlich genommen werden dürfen. Sie führen jedoch zu einem (qualitativen) Verständnis der wesentlichen Gesichtspunkte der Wasserstoffdiffusion in $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{H}_3$. Die Streufunktion besteht im Energiefenster des Rückstreuспекrometers aus (wenigstens) zwei Komponenten mit deutlich unterschiedlichen Aktivierungsenergien. Daher kann die Existenz dieser Komponenten nicht durch geometrische Effekte im Rahmen eines Sprungmodells zu nächsten Nachbarplätzen (wie z.B. für NbH_x) erklärt werden, denn ein solches Modell würde nur zu einer Art von Temperaturabhängigkeit führen /1.14/. Die Q -Abhängigkeit der Linienbreiten (Abb. 4.13a) hat jedoch auffallende Ähnlichkeit mit der des Zwei-Zustands-Modells (Abb. 4.2), und die Tatsache, daß die schmale Komponente eine deutlich höhere Aktivierungsenergie als die breite Komponente hat, beweist eindeutig die Existenz energetisch unterschiedlicher Zwischengitterplätze. Die fehlende Intensität bei großem Q muß der Existenz einer sehr breiten, dritten Komponente in der Streufunktion zugeschrieben werden, d.h. einer zusätzlichen schnellen Bewegung. Da die dritte Streukomponente nur bei großem Q ein merkliches Gewicht hat, muß es sich um eine räumlich eng beschränkte, also um eine lokale Bewegung handeln. Diese dritte Streukomponente haben wir mittlerweile auch mit einem

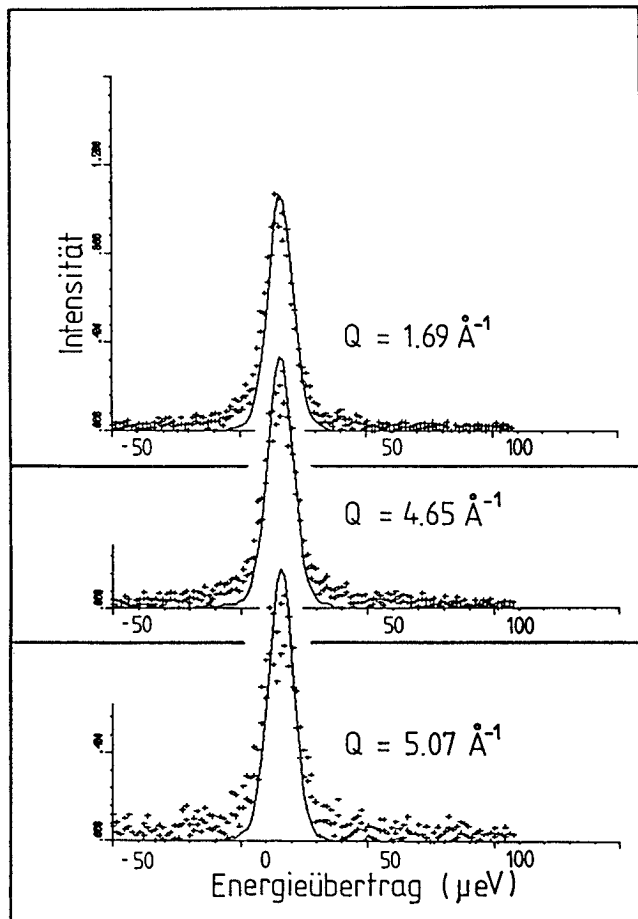


Abb. 4.15:

QNS-Spektren von $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{H}_3$ aufgenommen mit dem thermischen Rückstreuungsspektrometer; die eingezeichnete Kurve ist die jeweilige Auflösungsfunktion

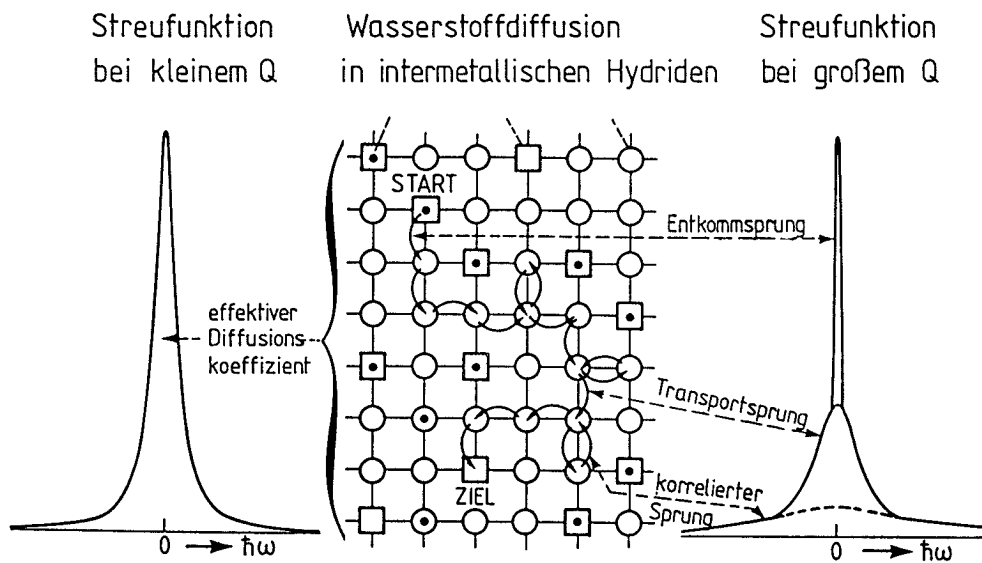


Abb. 4.16:

Modellhafte Vorstellung von Wasserstoffdiffusion in intermetallischen Hydriden und der zugehörigen Streufunktion für quasielastische Neutronenstreuung

Neutronenstreukspektrometer, daß eine geringere Energieauflösung und dafür ein breiteres Energiefenster hat, nämlich mit einem Rückstreukspektrometer für thermische Neutronen, unmittelbar nachweisen können, siehe Abb. 4.15. Zwei lokale Bewegungsarten sind denkbar: 1) korrelierte Wasserstoffsprünge wie die von Kehr et al. theoretisch vorausgesagten schnellen Rücksprünge /4.30, 4.31/ (bei hoher Wasserstoffkonzentration ist die mittlere Wasserstoffsprungrate gegenüber derjenigen im leeren Gitter wegen der Blockierung benachbarter Plätze durch andere Wasserstoffatome reduziert; jedoch gerade nachdem ein Wasserstoffatom einen Sprung ausgeführt hat, ist hinter ihm mit Sicherheit ein Platz frei, und es kann unmittelbar zurückspringen); 2) ein Hin- und Herspringen in ausgedehnten Haftstellenbereichen, also ein strukturbedingter Effekt.

Die o.g. modellunabhängigen Ergebnisse und das dadurch erzielte qualitative Verständnis der Wasserstoffsprungsprozesse in dem intermetallischen Hydrid $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{H}_3$, die in Abb. 4.16 noch einmal zusammengefaßt sind, haben uns dazu motiviert, ein Drei-Zustands-Modell aufzustellen, um auch zu quantitativen Aussagen zu kommen. Das Drei-Zustands-Modell ist eine Erweiterung des in Kap. 4.1.3 beschriebenen Zwei-Zustands-Modells von Richter und Springer /4.5/ und benutzt wieder als mikroskopische Parameter die Transportsprungrate τ^{-1} , die Einfangrate τ_1^{-1} und die Entkommrate τ_0^{-1} . τ^{-1} geht durch Einsetzen von Gl. (4.21) in Gl. (4.28) und Gl. (4.29) in die Streufunktion ein, d.h. wir sehen die Propagation der Wasserstoffatome über die energetisch höheren Zwischengitterplätze angesichts der zahlreichen Sprungrichtungen in $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}$ als näherungsweise isotrop an (vgl. S. 85). Für die Temperaturabhängigkeit von τ^{-1} und τ_0^{-1} wird ein Arrhenius-Verhalten mit den Aktivierungsenergien u bzw. u_0 angenommen. Die Temperaturabhängigkeit der Einfangrate ist jedoch komplex. Nach der Kinetik von Punktdefekten /4.32/ hängt sie einerseits mit der Transportsprungrate zusammen (über den Diffusionskoeffizienten D); andererseits besteht ein Zusammenhang sowohl zur Zahl der Haftstellen in der Elementarzelle als auch zur Wasserstoff-Konzentration, beides über die Konzentration c_t^* an unbesetzten Haftstellen ("traps"):

$$\tau_1^{-1} = 4\pi R_t D c_t^* \quad , \quad (4.52)$$

wobei R_t der Radius der Haftstelle ist und $D = \lambda^2/6\tau$ den Diffusionskoeffizient für freie, unbehinderte Diffusion zwischen den Haftstellen darstellt. c_t^* kann mithilfe thermodynamischer Argumente aus den chemi-

schen Potentialen der freien und der gebundenen Wasserstoffatome hergeleitet werden, die im thermodynamischen Gleichgewicht gleich sein müssen:

$$k_B T \ln \frac{z_f/Z_f}{1-z_f/Z_f} = -E_b + k_B T \ln \frac{z_t/Z_t}{1-z_t/Z_t} ; \quad (4.53)$$

dabei gibt E_b die Haftstellen-Bindungsenergie an, z_f und z_t sind die Zahl der Protonen im "freien" und im "gebundenen" Zustand, und Z_f und Z_t die Zahl der dazugehörigen Plätze. Nach einigem Umformen kann man die Konzentration c_t^* an unbesetzten Haftstellen als Funktion der gesamten Haftstellenkonzentration c_t und der Wasserstoffkonzentration c_H angeben:

$$c_t^* = \frac{1}{2} \left(c_t - c_H + \frac{\exp(-E_b/k_B T)}{1 - \exp(-E_b/k_B T)} \right) + \sqrt{\left(c_t + c_H - \frac{\exp(-E_b/k_B T)}{1 - \exp(-E_b/k_B T)} \right)^2 - \frac{4c_H c_t}{1 - \exp(-E_b/k_B T)}} ; \quad (4.54)$$

(es sei noch nochmals darauf hingewiesen, daß alle Konzentrationen sich auf die theoretisch mögliche maximale H-Konzentration, also auf hundertprozentige Platzbesetzung beziehen und daher dimensionslose Größen sind). Bei der raschen lokalen Bewegung (Sprungrate τ_b^{-1}) wird der Einfachheit halber angenommen, daß es sich dabei um ein Hin- und Herspringen auf einer hantelförmigen Anordnung zweier Plätze im Abstand d handelt, für deren Streugesetz dann Gl. 4.43 gilt (siehe Kap. 4.1.4). Für $\tau_b^{-1} \gg \tau^{-1}$ kann man dann die Streufunktion des Drei-Zustands-Modells schreiben als

$$S_{\text{inc}}^{\text{DZM}}(Q, \omega) = R_1 F \frac{\Lambda_1/\pi}{\Lambda_1^2 + (\hbar\omega)^2} + R_1 (1-F) \frac{\hbar/\pi \cdot 2/\tau_b}{(2\hbar/\tau_b)^2 + (\hbar\omega)^2} + (1-R_1) \frac{\Lambda_2/\pi}{\Lambda_2^2 + (\hbar\omega)^2} ; \quad (4.55)$$

Λ_1 und Λ_2 sowie R_1 und $R_2 = (1-R_1)$ sind in Gl. (4.28) und Gl. (4.29) angegeben, in die für $\Lambda(Q)$ Gl. (4.21) einzusetzen ist, während F den elastisch-inkohärenten Strukturfaktor nach Gl. (4.33) bezeichnet. Da

sich die Zeitskalen für das lokale Hin- und Herspringen und die Translationsdiffusion um eine Größenordnung unterscheiden, konnten Hybridisierungseffekte zwischen diesen verschiedenen Diffusionsmoden vernachlässigt werden. In Gl. (4.55) ist angenommen worden, daß der schnelle Bewegungsprozeß während der freien Diffusion stattfindet und nicht im gebundenen Zustand. Qualitativ gestützt wird diese Auffassung durch die Intensitätszunahme der ganz breiten dritten Komponente - d.h. durch die Zunahme des am Rückstreuспекrometer beobachteten Intensitätsverlustes - mit steigender Temperatur: mit steigender Temperatur partizipieren also mehr und mehr Wasserstoffatome an der schnellen lokalen Bewegung. Würde die lokale Bewegung im gebundenen Zustand stattfinden, so müßte deren Anteil am QNS-Spektrum mit steigender Temperatur in demselben Maße abnehmen wie die Besetzung der Haftstellen durch Wasserstoff.

Die Streufunktion Gl. (4.55) wurde mit dem Debye-Waller-Faktor multipliziert, der mithilfe von Gl. (4.4) - (4.6) aus der Debye-Temperatur von $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{H}_3$ /3.23/ und aus den Frequenzen der lokalisierten Schwingung /4.33/ berechnet werden konnte, und dann simultan an 48 QNS-Spektren bei acht Temperaturen und jeweils sechs Impulsüberträgen angepaßt. Mehrfachstreu korrekturen, die für diese Auswertung wesentlich sind, wurden analog zu dem auf S. 85 beschriebenen Verfahren (aber natürlich mit Gl. (4.55) als Streufunktion in DISCUS) durchgeführt. Abb. 4.17 zeigt, daß sich die experimentellen QNS-Daten auf diese Weise gut beschreiben lassen; die Q- und T-Abhängigkeit der resultierenden Linienbreiten ist in Abb. 4.18 dargestellt. (Alternativ wurden die Daten auch unter der Hypothese, die rasche lokale Bewegung finde im gebundenen Zustand statt, mit einer entsprechenden Modifikation von Gl. (4.55) gefittet; das ergab jedoch eine deutlich schlechtere Übereinstimmung mit dem Experiment.) Wir erhielten folgende Ergebnisse, die z.T. in Abb. 4.19 veranschaulicht sind:

$$\begin{aligned}\tau^{-1} &= (3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{12} \exp\{-(210 \pm 5) \text{ meV}/k_B T\} \text{ s}^{-1} \\ \tau_{\text{O}}^{-1} &= (3,0 \pm 2,4) \cdot 10^{12} \exp\{-(300 \pm 20) \text{ meV}/k_B T\} \text{ s}^{-1} \\ 2\tau_{1b}^{-1} &= (3,0 \pm 0,6) \cdot 10^{13} \exp\{-(209 \pm 5) \text{ meV}/k_B T\} \text{ s}^{-1} \\ \tau_1^{-1} &= 1,1 \cdot 10^{11} \exp(-240 \text{ meV}/k_B T) \text{ s}^{-1} \\ D_{\text{eff}} &= 5,9 \cdot 10^{-4} \exp(-225 \text{ meV}/k_B T) \text{ cm}^2/\text{s} \\ \ell &= 1,37 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c_t &= N_t/(N_t + N_f) = 0,24 \pm 0,06\end{aligned}$$

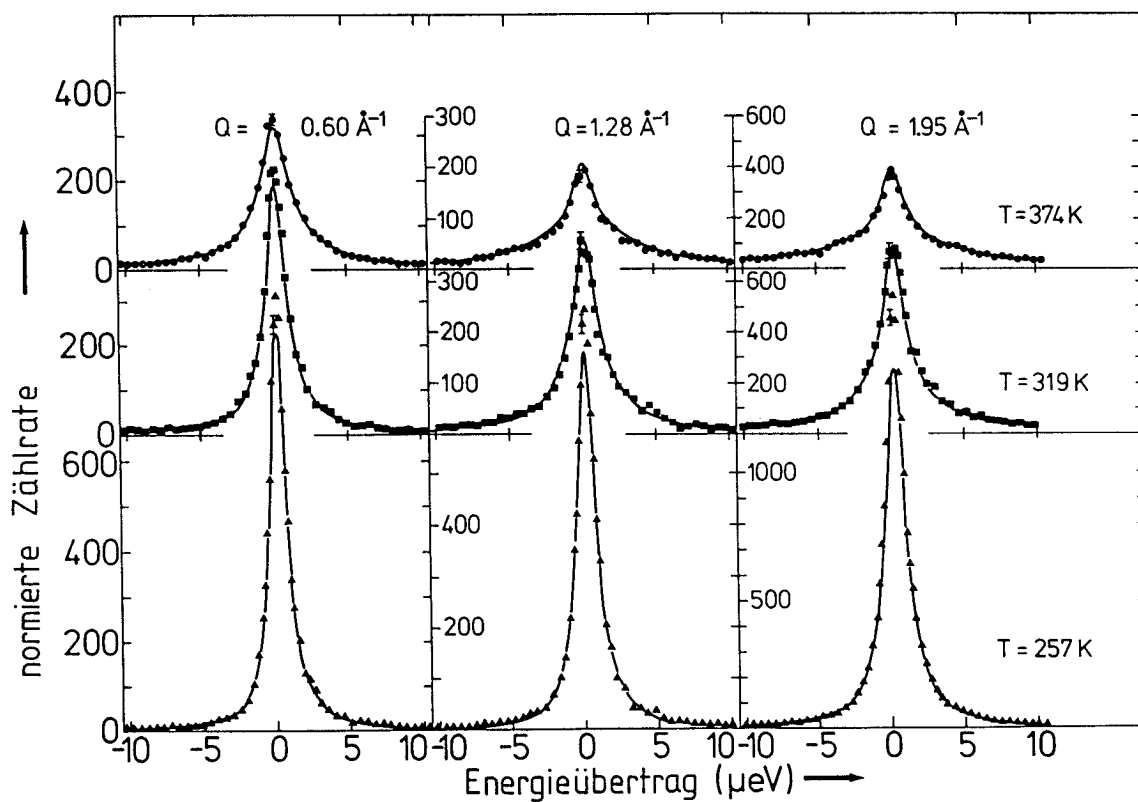


Abb. 4.17:
 Simultane Anpassung der Streufunktion des Drei-Zustands-Modells
 an 48 QNS-Spektren (die hier aber nicht alle gezeigt sind)
 bei 6 Q -Werten und 8 Temperaturen

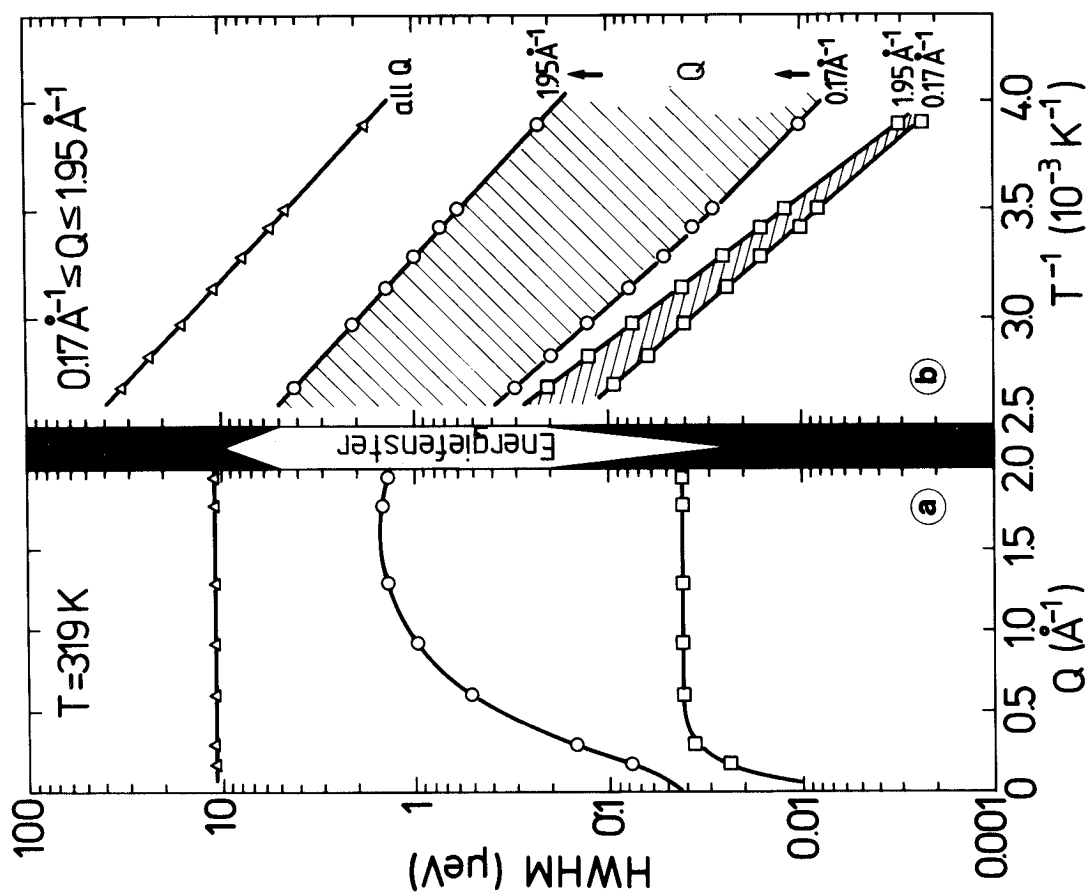


Abb. 4.18: Q- und T-Abhängigkeit der Breiten der drei Linien in den QNS-Spektren von $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{H}_3$.

Diese Breiten wurden mit den Parametern berechnet, die durch simultane Anpassung der Streufunktion des Dreizustands-Modells an 48 experimentellen Spektren erhalten wurden (nach Mehrfachstreuorkorrektur); die Punkte zeigen an, wo die Spektren aufgenommen wurden.

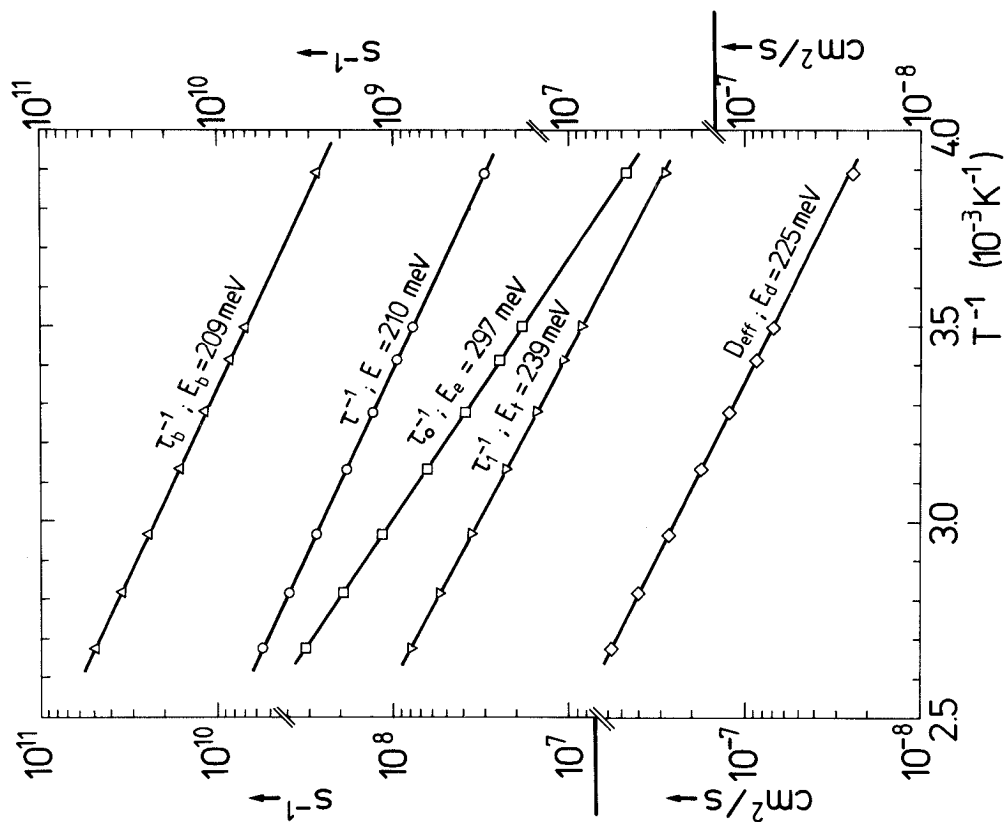


Abb. 4.19: Arrhenius-Diagramme der lokalen Sprungrate, der Transportsprungrate, der Einfangrate, der Entkommrate und des effektiven Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{H}_3$.

Der effektive Wasserstoffdiffusionskoeffizient D_{eff} ist gegenüber dem freien Diffusionskoeffizienten D reduziert:

$$D_{\text{eff}} = \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_0} D, \quad (4.56)$$

dabei ist τ_1 die Zeit für die freie Diffusion innerhalb der Zeiteinheit $\tau_1 + \tau_0$; für 300 K erhalten wir den Wert $9,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, der recht gut mit einem aus makroskopischen Absorptionsratenmessungen für die α -Phase bestimmten Wert /4.34/ übereinstimmt. Angesichts der zahlreichen Möglichkeiten systematischer Fehler in solchen makroskopischen kinetischen Messungen (vgl. S. 91) messen wir dieser Koinzidenz jedoch keine allzu große Bedeutung zu. In der Neutronenbeugungsstudie von Kap. 3.3 hatten wir aus der Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffbesetzung geschlossen, daß von den 48 Zwischengitterplätzen die $12k_1$ -Plätze, also ein Viertel der gesamten Plätze, energetisch niedrig liegen. Völlig unabhängig davon erhalten wir aus dem quasielastischen Neutronenstreuexperiment als Haftstellenanteil $24 \pm 6 \%$! Die Konzentration der unbesetzten Haftstellen liegt je nach Temperatur zwischen 5 % und 9 %; diese niedrigen Werte rechtfertigen die Verwendung von Gl. (4.52), die nur für verdünnte Systeme

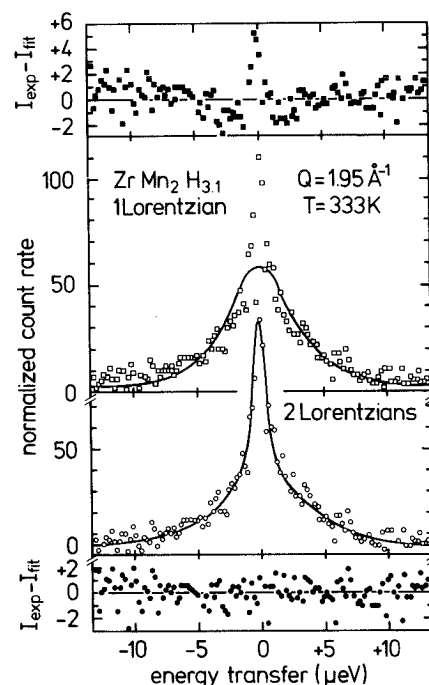


Abb. 4.20:
Linienformanalyse eines QNS-Spektrums von ZrMn_2H_3

me gilt. Der ziemlich große Anteil an Haftstellen (25 %) macht deutlich, daß es sich dabei nicht um Verunreinigungen oder Oberflächensegregationen handeln kann. Eine Messung an stöchiometrischem ZrMn_2H_3 ergab ähnlich zusammengesetzte QNS-Spektren (Abb. 4.20); die Haftstellen sind also keine Eigentümlichkeit von $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}$ und haben offensichtlich nichts mit den Überschuß-Titanatomen zu tun. Aus dem Unterschied zwischen den Aktivierungsenergien der Entkommrate und der Transportsprungrate erhält man eine Haftstellenbindungsenergie von 90 meV. Innerhalb der Meßgenauigkeit sind die Aktivierungsenergien für die Transportsprungrate und die Sprungrate der lokalen Bewegung identisch. Zusätzlich steht der QNS-Wert $1,37 \text{ \AA}$ für die lokale Sprunglänge in guter Übereinstimmung mit dem Neutronenbeugungswert für den Abstand zwischen benachbarten 24ℓ -Plätzen, die den Hauptteil der energetisch höheren Zwischengitterplätze ausmachen. Aus der besseren Qualität des "least-square-fits", aus der Ähnlichkeit der Aktivierungsenergien und aus der Koinzidenz der lokalen Sprunglänge mit den 24ℓ - und 24ℓ -Abständen schließen wir, daß die rasche lokale Bewegung als Korrelationseffekt und damit als Folge der hohen Wasserstoffkonzentration gedeutet werden kann.

4.4 H-Diffusionsmechanismus in LaNi_5H_x

β - LaNi_5 -Hydrid (LaNi_5H_x , $5,8 \leq x \leq 7$) ist das intermetallische Hydrid, dessen H-Diffusionsverhalten am intensivsten untersucht worden ist, und zwar mit praktisch allen NMR-Techniken und in mehreren QNS-Arbeiten. Wenn man sich die in Tab. 4.1 zusammengestellten Diffusionsergebnisse anschaut, stellt man trotz enormer Unstimmigkeiten fest, daß mehrere Autoren in unabhängigen Arbeiten bei Raumtemperatur zu einem Diffusionskoeffizienten von etwa $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ gelangen. Zusätzlich zu verschiedenen probenabhängigen Faktoren wie Unterschiede in der Stöchiometrie und vielleicht kleine Anteile von Fremdphasen (z.B. Ni-Ausscheidungen) haben methodisch bedingte Probleme zu o.g. Unstimmigkeiten beigetragen. Im Falle von NMR ist das die Überempfindlichkeit gegenüber paramagnetischen Verunreinigungen (anomale paramagnetische Relaxation): erstens enthält La von normaler Reinheit (99,9 %) erhebliche Mengen anderer (magnetischer) Seltenerdmetalle und zweitens bilden sich beim Hydrieren während der Aktivierungszyklen (siehe Kap. 3.4) Ni-Cluster. Im Falle von QNS ist häufig die Energieauflösung nicht ausreichend und

die notwendige Mehrfachstreuokorrektur (siehe Kap. 4.2) unterblieben. Gegenüber älteren NMR- und QNS-Arbeiten an LaNi_5H_6 ist daher eine gewisse Skepsis durchaus angebracht /1.17/.

LaNi_5H_6 weist ein Wasserstoffdiffusionsverhalten auf, das dem von $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{H}_3$ sehr ähnlich ist. Abbildung 4.21 zeigt eine Linienformanalyse für Rückstreu-spektrometer - QNS-Spektren: bei kleinem Q besteht das Spektrum eindeutig aus einer einzelnen Lorentz-Kurve (vgl. auch Abb. 4.7 in Kap. 4.2), d.h. alle Wasserstoffatome sind an der langreichweitigen Diffusion beteiligt. Das widerlegt den Befund von Lartigue et al. /4.35, 4.36/, daß ein Teil der Wasserstoffatome unbeweglich sei. Bei großem Q (Abb. 4.21b) kann man das Spektrum wieder gut durch eine Überlagerung zweier Lorentz-Kurven beschreiben, deren Breite unterschiedlich von der Temperatur abhängt /4.9/. Die anomale Zunahme des Wasserstoff-Diffusionskoeffizienten mit steigender Wasserstoffkonzentration (siehe Abb. 4.9) deutet auch auf Haftstelleneffekte hin: die Haftstellen werden bevorzugt besetzt und daher nimmt das Verhältnis von leeren energetisch höheren Plätzen zu leeren Haftstellen mit zunehmender Wasserstoffkonzentration ab, und die Wasserstoffdiffusion wird schneller; das kann man auch ansehen, wenn man Gl. (4.52) in Gl. (4.56) einsetzt. Wie bei $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{H}_3$ fehlt ein Teil der quasielastischen Streuintensität bei großem Q. Dies deutet wieder auf die Existenz einer sehr breiten Komponente in der Streufunktion und damit auf eine rasche lokale Bewegung hin /4.9/.

Zusammenfassend stellen wir fest, daß trotz der völlig unterschiedlichen Strukturen von $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{H}_3$ und LaNi_5H_6 die Wasserstoff-Mobilität in diesen beiden intermetallischen Hydriden sehr ähnlich ist und als ein ständiger Wechsel zwischen drei Bewegungszuständen beschrieben werden kann: im "freien Zustand" propagieren die Wasserstoffatome über die energetisch höheren Plätze; im "gebundenen Zustand" sind sie an strukturell bedingten Haftstellen eingefangen, zusätzlich gibt es eine schnelle lokale Wasserstoffbewegung, die wir als Korrelationseffekt deuten. Wir sind davon überzeugt, daß unser Drei-Zustands-Modell auch die Wasserstoffdiffusion in anderen intermetallischen Hydriden beschreiben kann, also eine recht allgemeine Gültigkeit hat. Interessanterweise läuft die Diffusion in Superionenleitern (die eo ipso konzentrierte Systeme darstellen!) ganz ähnlich ab: in QNS-Untersuchungen der Ag^+ -Diffusion

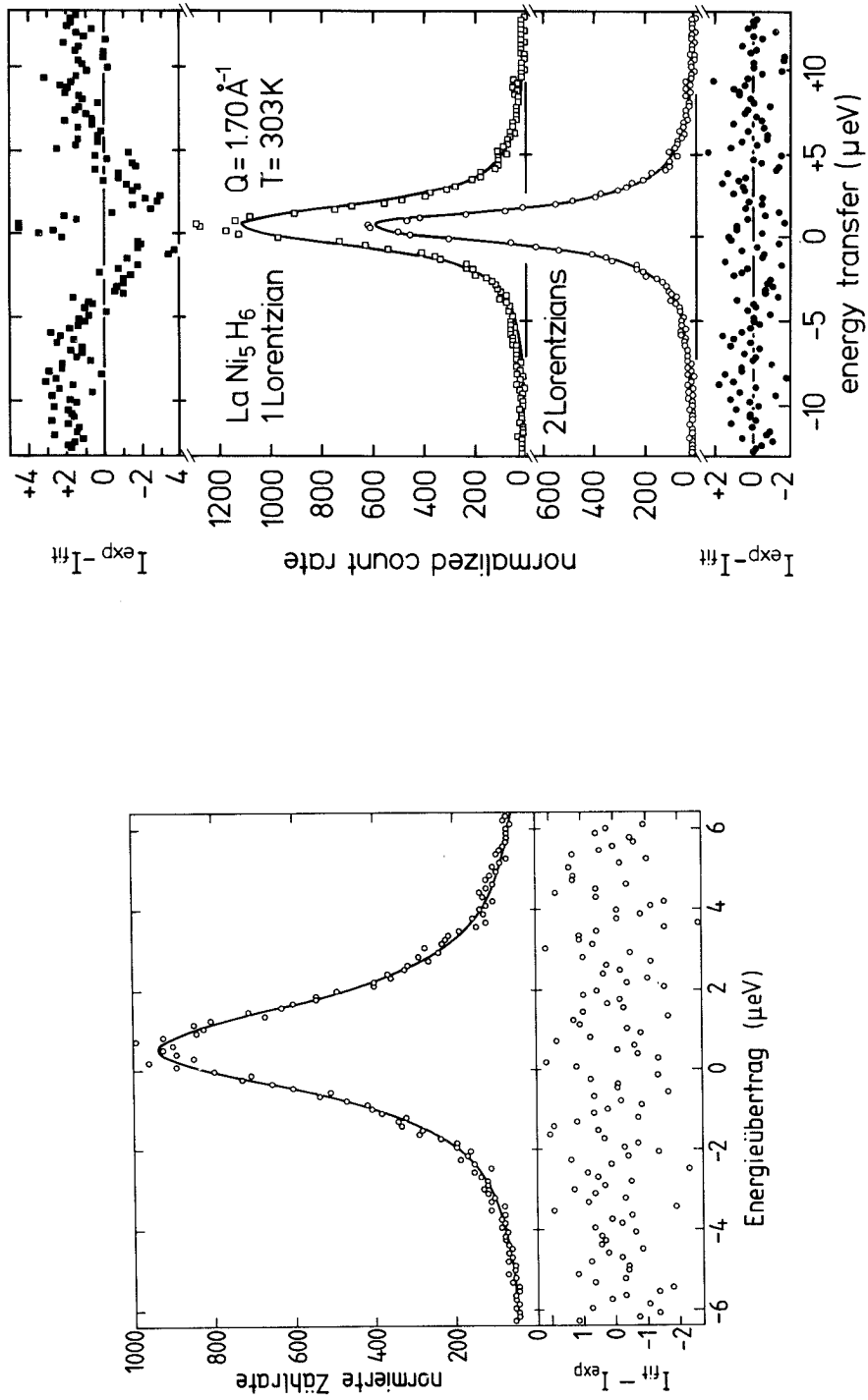


Abb. 4.21: Linienformanalyse der QNS-Spektren von LaNi_5H_6 , a) bei kleinen Q , b) bei großen Q .

in AgI wurde ebenfalls eine schnelle lokale Bewegung entdeckt /4.37/.

Abschließend berichten wir von Versuchen, die lokale Wasserstoffbewegung in LaNi_5H_6 zu der Struktur dieses Hydrids (siehe Kap. 3.5) in Beziehung zu setzen. Dabei gehen Noréus et al. /3.63/ von dem Zwei-Platz-Modell (Raumgruppe $P31m$) aus und schlagen karussellartige Sprünge auf den halb-besetzten 6d-Sechsecken vor, wie in Abb. 3.8a eingezeichnet. Lartigue et al. /4.35, 4.36/ dagegen behaupten, eine lokale Wasserstoffbewegung zu sehen, die sich über die 12n-Plätze ihres Fünf-Platz-Modells /3.60/ erstreckt, wie in Abb. 3.8b eingezeichnet. In beiden Fällen reicht die Qualität der QNS-Daten für einen fundierten Nachweis jedoch nicht aus: Die Daten von Noréus et al. /3.63/ leiden unter ungenügender Energieauflösung, während bei Lartigue et al. der Q-Bereich zu klein war, um aus dem EISF zu Aussagen über die Sprunggeometrie zu bekommen: bei kleinen Q verläuft der EISF für jede lokale Bewegung wie $1 - \alpha Q^2$! Die Interpretation von Lartigue et al. stützt sich sehr stark auf ihr (altes) Fünf-Platz-Modell für die Struktur von LaNi_5D_6 und ist nicht eine zwingende Konsequenz der Q- und ω -Abhängigkeit ihrer QNS-Spektren. Wie in Kap. 3.5 jedoch nachgewiesen wurde, ist das Fünf-Platz-Strukturmodell falsch; damit bedürfen alle QNS-Experimente von Lartigue et al. einer Neuinterpretation.

Wenn man in der Struktur des Wasserstoffuntergitters, also in der "Statik", schon starke Korrelationseffekte beobachtet (siehe Kap. 3.5), dann erwartet man solche Korrelationseffekte natürlich umso mehr für die Dynamik. Die statischen Korrelationseffekte kommen dadurch zustande, daß jedes Wasserstoffatom seine nächsten Nachbarplätze blockiert und erst die übernächsten Plätze wieder besetzt werden können. Wenn nun ein erstes Wasserstoffatom auf einen Nachbarplatz springt, dann entsteht eine verbotene Situation, die entweder durch eine Sprungkaskade weiterer Wasserstoffatome wieder bereinigt werden kann oder eben dadurch, daß unser erstes Wasserstoffatom schnell wieder zurückspringt. Die Wasserstoffdiffusion ist also offensichtlich ein hochkorrelierter, kollektiver Prozeß, und diese Korrelationseffekte sollten sich in der kohärenten quasielastischen Streufunktion bemerkbar machen. Ein QNS-Experiment an einem intermetallischen Deuterid wäre also sehr interessant und ist auch für die nächste Zeit geplant. Andererseits wird man die Sprunggeometrie erheblich leichter an einer α -Phasen-Probe ermitteln können,

da die Korrelationseffekte dann entfallen. Bisher sind wir bei inkohärenter QNS an α -LaNi₅-Hydrid an der starken inkohärenten Streuung des Ni (siehe Abb. 1.2) und an der beschränkten Aussagekraft von QNS-Pulverdaten gescheitert. Seit kurzem verfügen wir jedoch über einen großen La⁶⁰Ni₅-Einkristall, der vorsichtig zum α -Phasen-Hydrid beladen werden soll. Die daran vorgesehenen QNS-Experimente versprechen sehr aufschlußreich zu werden.

4.5 H-Diffusion in amorphem Pd_{1-x}Si_xH_y

Intuitiv erwartet man für die Wasserstoffdiffusion in amorphen Metallen nicht diskrete Zustände, sondern eine kontinuierliche Verteilung von Sprungraten. Diese Idee wurde von Kirchheim /1.18/ quantitativ formuliert (Gauß-Modell). Das überraschende Ergebnis der im vorliegenden Abschnitt beschriebenen QNS-Studie /4.38/ ist jedoch der Befund, daß der Wasserstoff-Diffusionsprozeß offensichtlich aus zwei deutlich voneinander getrennten Klassen von Sprungraten besteht (also nicht eine kontinuierliche, sondern eine bimodale Verteilung).

Die amorphen Pd₈₀Si₂₀- und Pd₈₅Si₁₅-Proben wurden aus der Schmelze durch rasches Abkühlen auf einem gekühlten Kupferrad hergestellt ("melt-spinning")*. Röntgen- und Neutronenbeugungsaufnahmen zeigten innerhalb der Nachweisgrenze keine kristallinen Anteile an. Die Rekristallisationstemperatur ist 640 K, wie eine Überprüfung durch Differentialthermoanalyse ergab. Die Wasserstoffbeladungen wurden in-situ vorgenommen; aus dem H₂-Gleichgewichtsdruck ergibt sich die H-Konzentration im amorphen Metall gemäß den Druck-Konzentrations-Isothermen, die wir vorher gemessen haben. Um die Temperaturabhängigkeit der H-Diffusion bei konstanter Konzentration zu messen, mußte beim Temperaturwechsel auch der angelegte H₂-Druck entsprechend geändert werden. Um im QNS-Experiment einen weiten dynamischen Bereich abzudecken, benutzten wir Spektrometer mit unterschiedlicher Energieauflösung, nämlich das Rückstreuungsspektrometer IN10 und das Flugzeitspektrometer IN5 in Grenoble sowie das Flugzeitspektrometer MIBEMOL in Saclay.

* Herrn Dr. R. Kirchheim danken wir für die freundliche Überlassung des amorphen Metalls.

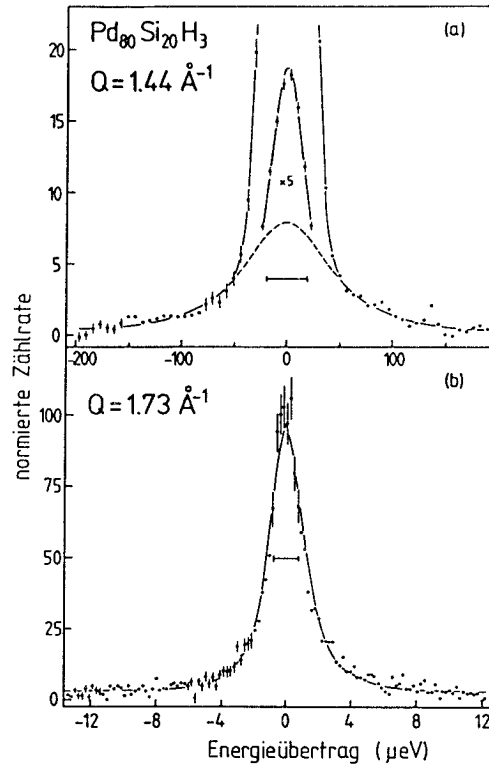


Abb. 4.22:
QNS-Spektren von H in amorphem $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}\text{H}_3$ bei 373 K
a) Flugzeitspektrometer, b) Rückstreuenspektrometer
Die Querstriche geben die Auflösung an.

Abbildung 4.22 zeigt typische QNS-Spektren, aufgenommen am IN5 und am IN10. Der Streubeitrag des H_2 -Gases und die Untergrundstreuung des leeren Probenhalters wurden einzeln bestimmt und sind bereits abgezogen. Schon mit einem Blick auf die Spektren, ohne jede Datenauswertung, stellt man zwei unterschiedliche Klassen von Sprungraten fest: langsame Sprungraten, die die Verbreiterung des IN10-Spektrums hervorrufen und als elastische Linie im IN5-Spektrum erscheinen, und schnelle Sprungraten, die die Ursache der quasielastischen Komponente im IN5-Spektrum sind. Diese Sprungraten unterscheiden sich etwa um den Faktor 100.

Unabhängig vom System und vom Diffusionsmechanismus läßt sich mit Hilfe des Q^2 -Gesetzes (Gl. (4.10) und (4.11)) der makroskopische Diffusionskoeffizient abschätzen. Wegen der niedrigen Wasserstoffkonzentration sind sich in diesem Fall Tracer-Diffusionskoeffizient und chemischer Diffusionskoeffizient sehr ähnlich. Für $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}\text{H}_3$ erhalten wie bei 332 K den Wert $2,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, der sich recht gut mit den Gorsky-Effekt-Ergebnissen $4,8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ /4.39/ und $7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ /4.40/ und dem elektrochemisch bestimmten Wert $4,1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ /4.41/ vergleicht. Umgekehrt

schließen wir daraus, daß wir einen vernünftigen Wert für den Wasserstoffdiffusionskoeffizienten erhalten, darauf, daß das Streugesetz bei kleinem Q tatsächlich eine einzelne Lorentz-Kurve ist, und das bedeutet, daß alle Wasserstoffatome am Diffusionsprozeß beteiligt sind.

Bei großem Q können wir unsere QNS-Daten als eine Überlagerung einer breiten und einer schmalen Lorentz-Kurve beschreiben; letztere erscheint als "elastischer" Streubeitrag im Spektrum des Flugzeitspektrometers wegen dessen schlechterer Energieauflösung. Die Q -Abhängigkeit der auflösungskorrigierten Linienbreiten sind unten in Abb. 4.23 dargestellt, während der obere Teil das Gewicht der schmalen Komponente im Flugzeitspektrometer-Spektrum zeigt. Erstaunlicherweise beobachten wir nur eine sehr schwache Temperaturabhängigkeit für die breiten Linienbreiten. Das könnte ein Artefakt unserer Auswertung sein, der dann entsteht, wenn man versucht, eine Verteilung von Lorentz-Kurven durch eine einzige darzustellen. Vermutlich haben wir es also nicht mit zwei einzelnen, diskreten Sprungraten zu tun, sondern mit zwei deutlich voneinander getrennten Verteilungen von Sprungraten.

Der obere Teil von Abb. 4.23 erinnert sehr an den elastischen inkohärenten Strukturfaktor (EISF) lokalisierter Bewegungen (z.B. Rotationsdiffusion) und zeigt an, daß der schnelle Wasserstoff-Sprungprozeß in amorphem $\text{Pd}_{1-x}\text{Si}_x$ räumlich beschränkt ist. Interessanterweise steigt der Anteil der breiten Komponente, also der schnellen Sprungprozesse, mit der Temperatur an. Offensichtlich wird der Zustand, in dem der Wasserstoff schnelle Sprungprozesse durchführt, durch thermische Aktivierung erreicht. Die Gewichtsfunktion in Abb. 4.23 oben kann interpretiert werden als Überlagerung des EISF für die schnelle Bewegung, der zu großem Q hin auf Null abfällt, und eines Q -unabhängigen Anteils für solche Protonen, die an den schnellen Sprüngen nicht beteiligt sind. Dabei kann man sich den EISF anschaulich vorstellen als die Fouriertransformation der Wasserstoffdichte in dem räumlichen Bereich, über den sich der Wasserstoff im schnellen Bewegungszustand verteilt. Da bei $Q = 0,75 \text{ \AA}^{-1}$ der Abfall des EISF im wesentlichen abgeschlossen ist, muß der räumliche Bereich der schnellen Bewegung beträchtlich sein. Wenn wir beispielsweise unser Ergebnis mit dem theoretischen EISF für die Diffusion in einem kugelförmigen Volumen vergleichen, würde sich dessen Durchmesser auf etwa $10 \text{ \AA}$ belaufen.

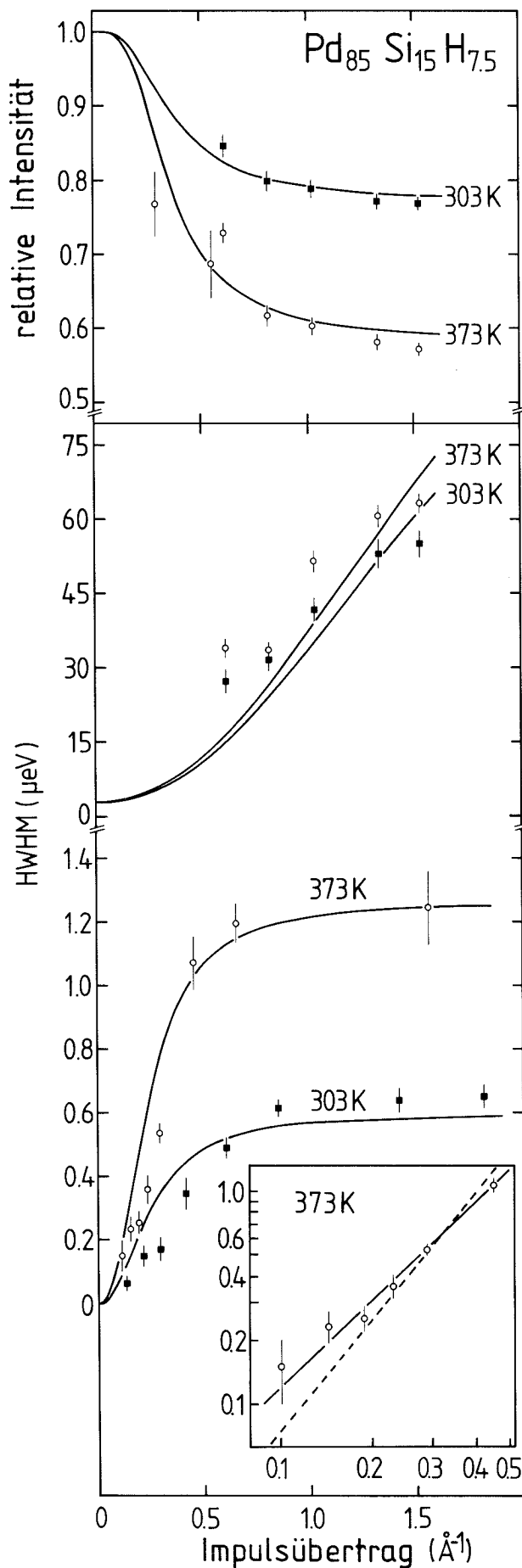


Abb. 4.23:

a) Gewicht der elastischen Komponente im Flugzeitspektrometerspektrum als Funktion von Temperatur und Impulsübertrag,
 b) T- und Q-Abhängigkeit der quasielastischen Linienbreite (HWHM) vom Rückstreu-spektrometerspektrum; die durchgezogenen Kurven sind ein Fit des Zwei-Zustands-Modells an diese Daten
 c) Doppelt-logarithmische Darstellung der Q-Abhängigkeit der Linienbreite bei kleinem Q

Bei den schnellen Sprungprozessen könnte man an ein schnelles Hin- und Herspringen in einem mehrere Zwischengitterplätze umfassenden Haftstellenbereich denken. Solche Bereiche könnten entweder Zufallskonfigurationen benachbarter Plätze mit niedrigen Sattelpunktenergien dazwischen sein, oder es könnte sich um systematische Strukturfragmente handeln. Entsprechend dem Theorem, daß die lokale Topologie eines metallischen Glases ähnlich der der benachbarten intermetallischen Verbindung ist, betrachten wir die Struktur von kristallinem Pd_3Si (Abb. 4.24), die verzerrte Pd_6 -Oktaeder enthält. Angesichts ihrer Verzerrung kann man diese Pd_6 -Einheiten auch als zwei schiefe quadratische Pyramiden mit gemeinsamer Grundfläche ansehen. Ein schnelles Hin- und Herspringen zwischen diesen nahe benachbarten pyramidalen Zwischengitterplätzen wäre dann plausibel. Eine solche Deutung der schnellen Bewegung erscheint jedoch abwegig, erstens weil der Ausdehnungsbereich der schnellen Bewegung für einen solchen Doppelplatzprozeß zu groß ist, und zweitens weil die Temperaturabhängigkeit der Gewichtsfunktion (Abb. 4.23 oben) damit nicht konsistent ist (der schnelle Bewegungszustand wird durch thermische Aktivierung aus Plätzen niedriger Energie erreicht).

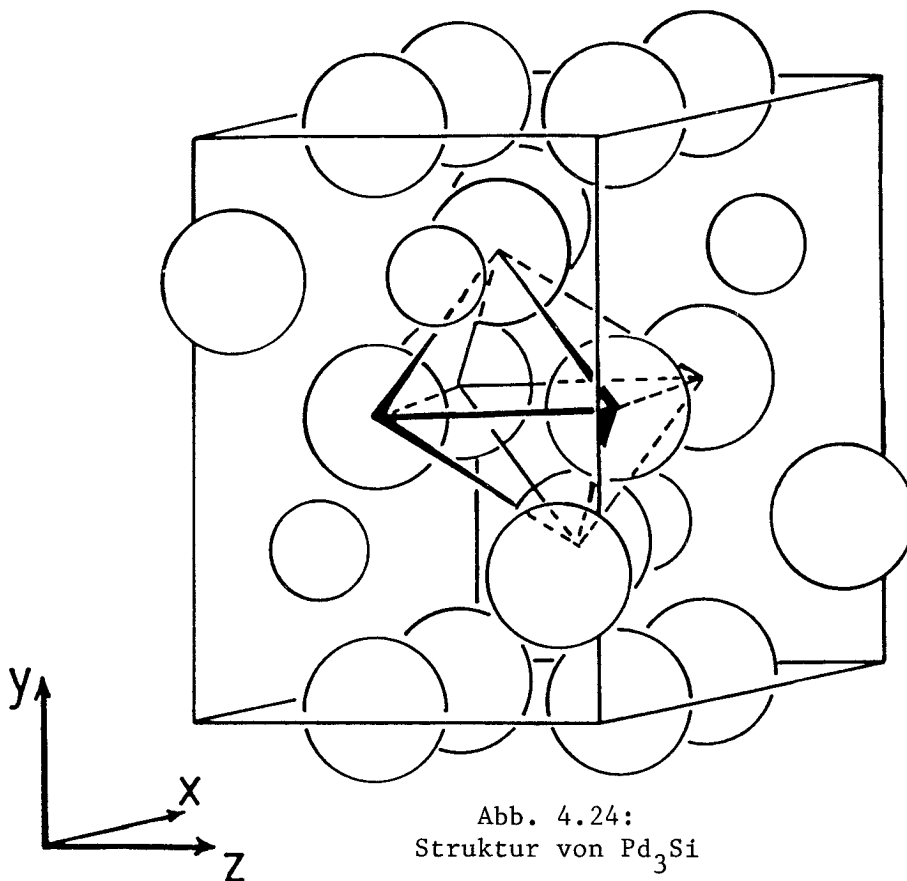


Abb. 4.24:
Struktur von Pd_3Si
(große Kreise: Pd; kleine Kreise: Si)

Als Ergebnis dieser qualitativen Diskussion ergibt sich also folgendes Bild: Die Wasserstoffdiffusion in amorphem $\text{Pd}_{1-x}\text{Si}_x$ setzt sich aus zwei deutlich (um zwei Größenordnungen) voneinander getrennten Gruppen von Sprungraten zusammen, und nicht aus einer kontinuierlichen Verteilung von Sprungraten, wie das Gauß-Modell es verlangen würde. Die schnellen Prozesse sind auf Gebiete von etwa $10 \text{ \AA}$ Durchmesser beschränkt und werden durch thermische Aktivierung des Wasserstoffs von Plätzen niedriger Energie aus erreicht, die wir wieder "Haftstellen" nennen wollen. Die langsamen Prozesse interpretieren wir als Entkommssprünge aus diesen Haftstellen heraus und die schnellen Prozesse als Sprünge zwischen diesen Haftstellen.

Das o.g. Wasserstoffdiffusionsverhalten ist ganz analog zu dem in NbN_xH_y /4.5/, zu dem in Nb selbst bei höheren Temperaturen /4.42/ und zu dem in $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{H}_3$ (siehe Kap. 4.3). Das ist für uns die Motivation, mit dem relativ einfachen Zwei-Zustands-Modell eine mikroskopische Beschreibung der Wasserstoffdiffusion in amorphem $\text{Pd}_{1-x}\text{Si}_x$ zu versuchen: im "freien Zustand" propagiert ein Wasserstoffatom über eine begrenzte Zahl von energetisch höheren Plätzen; mit der Transportsprungrate τ^{-1} wird es an einer Haftstelle eingefangen und geht in den "gebundenen Zustand" über, den es dann wieder mit der (verhältnismäßig) langsamen Entkomm-rate τ_0^{-1} verläßt. Das Modell enthält zwei Distanzen, nämlich die mittlere individuelle Sprunglänge d und die mittlere freie Weglänge im freien Zustand s , die beide miteinander über die Beziehung $s^2/\tau_1 = d^2/\tau$ verknüpft sind. Die Streufunktion ist dann durch Gl. (4.27) bis (4.29) gegeben. Angesichts der topologischen Unordnung in amorphen Metallen ist die Diffusion im "freien Zustand" derjenigen in Flüssigkeiten sicherlich noch ähnlicher, als das bei den intermetallischen Hydriden der Fall war, und wir setzen wieder Gl. (4.21) in Gl. (4.28) und (4.29) ein. Um dieses Modell mit dem Experiment zu vergleichen, haben wir die aus den Fits der experimentellen Spektren mit zwei Lorentz-Kurven erhaltenen Linienbreiten und -gewichte (die "Meßpunkte" in Abb. 4.23) simultan mit Gl. (4.28) und (4.29) gefittet und erhalten die durchgezogenen Kurven in Abb. 4.23a und b. Auf Mehrfachstreu korrekturen haben wir dabei wegen der niedrigen Wasserstoffkonzentration verzichtet. Ganz offensichtlich erlaubt das Modell eine halbquantitative Beschreibung des Wasserstoffdiffusionsprozesses in amorphem $\text{Pd}_{1-x}\text{Si}_x\text{H}_y$; die resultierenden mikroskopischen Parameter sind in den Tabellen 4.3 und 4.4 zusammengestellt. Die

Tab. 4.3:
Mikroskopische Parameter für die Wasserstoffdiffusion
in a-Pd₈₀Si₂₀H₃

		332 K		373 K	
Transportsprungrate	τ^{-1}	$(8,8 \pm 0,8) \cdot 10^{10}$	s^{-1}	$(9,5 \pm 0,7) \cdot 10^{10}$	s^{-1}
Einfangrate	τ_1^{-1}	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^9$	s^{-1}	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^9$	s^{-1}
Entkommrate	τ_o^{-1}	$(3,6 \pm 0,3) \cdot 10^8$	s^{-1}	$(5,9 \pm 0,5) \cdot 10^8$	s^{-1}
eff. Diff.-Koeff.	D_{eff}	$(7,5 \pm 2,4) \cdot 10^{-7}$	cm^2/s	$(12,3 \pm 3,8) \cdot 10^{-7}$	cm^2/s
individuelle Sprunglänge d		$(1,75 \pm 0,25) \text{ \AA}$			
mittlere freie Weglänge s		$(11,5 \pm 1,3) \text{ \AA}$			

Tab. 4.4
Mikroskopische Parameter für die Wasserstoffdiffusion
in a-Pd₈₅Si₁₅H_{7.5}

		320 K		373 K	
Transportsprungrate	τ^{-1}	$(11,2 \pm 0,8) \cdot 10^{10}$	s^{-1}	$(12,2 \pm 0,9) \cdot 10^{10}$	s^{-1}
Einfangrate	τ_1^{-1}	$(2,9 \pm 0,1) \cdot 10^9$	s^{-1}	$(2,6 \pm 0,1) \cdot 10^9$	s^{-1}
Entkommrate	τ_o^{-1}	$(11,3 \pm 0,8) \cdot 10^8$	s^{-1}	$(19,4 \pm 1,2) \cdot 10^8$	s^{-1}
eff. Diff.-Koeff.	D_{eff}	$(1,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	cm^2/s	$(2,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	cm^2/s
individuelle Sprunglänge d		$(1,75 \pm 0,25) \text{ \AA}$			
mittlere freie Weglänge s		$(11,5 \pm 1,3) \text{ \AA}$			

Übereinstimmung von D_{eff} mit unseren Abschätzungen aus dem Q^2 -Gesetz (Abb. 4.23c) ist zufriedenstellend. Außerdem ist unsere Auswertung auch im Hinblick auf die mittlere freie Weglänge selbstkonsistent.

Wir gehen noch einmal auf die Q -Abhängigkeit der quasielastischen Linienbreiten bei kleinem Q ein und untersuchen die kürzlich aufgekommene Idee, daß das Netz der Diffusionswege in amorphen Systemen fraktalen Charakter haben soll. Unterhalb einer charakteristischen Länge soll ein fraktales Netz keine geschlossene Struktur mehr besitzen, sondern viele Diffusionswege (auf ganz unterschiedlichen Längenskalen), auf denen das diffundierende Teilchen zunächst wie in einem Hyperflächental wegen relativ niedriger Sattelpunktenergien schnell vorankommt, entpuppen sich als Sackgassen und zwingen das Teilchen zur Umkehr. Diese erfolglosen Diffusionsversuche bewirken, daß das mittlere Verschiebungsquadrat langsamer als linear mit der Zeit wächst /4.43/:

$$\langle r^2(t) \rangle = t^{\frac{2}{2+\theta}}.$$

Für die Q -Abhängigkeit der quasielastischen Linienbreite folgt daraus unmittelbar:

$$\Lambda \sim Q^{2+\theta},$$

d.h. Λ sollte bei kleinem Q schneller wachsen als mit Q^2 . Mit unserem Befund $\Lambda \sim Q^{1.7}$ im fraglichen Q -Bereich können wir eine fraktale Struktur der Diffusionswege auf der Längenskala $r < 2\pi / Q \approx 50 \text{ \AA}$ ausschließen. Ganz offensichtlich sind nur so wenig Diffusionswege Sackgassen, daß die Diffusion im wesentlichen dreidimensional abläuft und eben keine fraktale Dimension hat. Im Rahmen des Zwei-Zustands-Modells dagegen erklärt sich ein Q -Exponent unterhalb von zwei zwanglos (siehe Abb. 4.2) dadurch, daß die experimentell realisierten kleinen Q -Werte doch schon etwas oberhalb des Gültigkeitsbereichs des Q^2 -Gesetzes liegen.

QNS-Daten bei großem Impulsübertrag ergeben Einblick in den Diffusionsmechanismus (Einzelsprungereignisse). Hier beobachten wir auffallende Ähnlichkeiten zu dem in den beiden vorigen Abschnitten behandelten Wasserstoffdiffusionsmechanismus in kristallinen intermetallischen Verbindungen, der auch Einfang- und Entkommprozesse umfaßt. Kürzlich wurde in

NMR-Arbeiten zur Wasserstoffdiffusion in amorphem TiCu /4.44/ und amorphem Zr_2Pd /4.45/ über Knicke in den Arrhenius-Diagrammen der Korrelationsraten τ_c^{-1} berichtet. Die Temperaturabhängigkeit dieser NMR- τ_c^{-1} -Daten ähnelt sehr den entsprechenden Kurven, die für die Wasserstoffdiffusion in intermetallischen Hydriden wie LaNi_5H_6 /4.46/ erhalten wurden. Gerade für LaNi_5H_6 ist aber in mehreren QNS-Arbeiten nachgewiesen worden, daß der Wasserstoffdiffusionsprozeß deutlich voneinander getrennte Klassen von Sprungraten umfaßt (siehe Kap. 4.4). Die NMR-Daten können also auch als ein Hinweis auf deutlich unterschiedliche Gruppen von Sprungraten interpretiert werden.

Als wichtigstes Ergebnis dieser quasielastischen Neutronenstreustudie zur Diffusion von Wasserstoff in amorphem $\text{Pd}_{1-x}\text{Si}_x\text{H}_y$ erwähnen wir abschließend noch einmal die Entdeckung zweier deutlich voneinander getrennter Gruppen von Sprungraten statt der erwarteten kontinuierlichen Verteilung. Das von Kirchheim aufgestellte Gauß-Modell /1.18/ ist somit anzuzweifeln.

5. INELASTISCHE INKOHÄRENTE NEUTRONENSTREUUNG

5.1 Grundlagen

Zusätzlich zu den Diffusionssprüngen über die Zwischengitterplätze gibt es noch zwei andere Bewegungsformen des Wasserstoffs in Metallen, nämlich die akustischen Schwingungen (Bandschwingungen) und die optischen Schwingungen (lokalisierte Schwingungen), siehe S. 7. Die Beeinflussung der akustischen Wirtsgitterschwingungen durch Wasserstoffbeladung ist für binäre Metallhydride untersucht worden /5.1, 5.2/; dazu sind einkristalline Proben notwendig, die es für intermetallische Hydride nicht gibt. Mit Pulverproben kann man nur in einfachen Fällen die Gitterdynamik studieren /5.3/. Man kann jedoch die Zustandsdichte der akustischen Schwingungen messen. Dabei sind für $\text{LaNi}_5\text{H(D)}_6$ niedrigenergetische Anregungen von Protium und Deuterium gefunden worden /5.4/, die wohl als quasi-optische Moden innerhalb des akustischen Bandes zu verstehen sind. Etwas ganz Ähnliches ist für NbH /5.5/ und TaH beobachtet worden und wird in Zitat /5.1/ ausführlich behandelt.

Dieses Kapitel konzentriert sich auf die optischen Phononen. Wenn man Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkungen vernachlässigt, was völlig korrekt für Wasserstoff in verdünnten α -Phasen ist und eine vernünftige Näherung für viele Metallhydride darstellt, dann kann man die interstitiellen Wasserstoffatome als einzelne, voneinander unabhängige dreidimensionale Oszillatoren auffassen (alle drei Freiheitsgrade sind Schwingungsfreiheitsgrade).

Im folgenden soll nun zunächst die Streufunktion für eindimensionale Oszillatoren berechnet werden (Kap. 5.1.1 und 5.1.2). Da alle Wasserstoffatome als unabhängig voneinander betrachtet werden, gibt es keine Unterscheidung zwischen kohärenter und inkohärenter Streuung und in den Ausdruck für den doppelt-differentiellen Streuquerschnitt

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = N \frac{k_1}{k_0} \frac{\sigma_{\text{tot}}}{4\pi} S^{\text{osz}}(Q, \omega) \quad (5.1)$$

ist der totale atomare Streuquerschnitt einzusetzen. In Kap. 5.1.1 und 5.1.2 werden zwei alternative Formulierungen der Streufunktion für lokale Oszillatoren vorgestellt und ihre einzelnen Terme ausführlich dis-

kutiert. Die Erweiterung der Streufunktion für Wasserstoff als dreidimensionalen Oszillator, der mehrere (anisotrope) Zwischengitterplätze in intermetallischen Verbindungen besetzt, erfolgt in Kap. 5.1.3. Bei sehr hohen Energie- und Impulsüberträgen findet Compton-Streuung statt (Kap. 5.1.4): die Wechselwirkung zwischen Neutron und Proton beim Streuprozess ist so kurz, daß die Protonen wie freie Teilchen behandelt werden können, deren Impulsverteilung abgetastet wird (Impulsapproximation).

5.1.1 Formulierung der Streufunktion mit Übergangsmatrixelementen

Die inelastische inkohärente Neutronenstreuung an unabhängigen Oszillatoren ist ein Prozeß, bei dem das System "(unpolarisiertes) Neutron + Oszillator" von dem Zustand $|k_0 \psi_0\rangle$ in den Zustand $|k_1 \psi_1\rangle$ übergeht; dabei ist $|k\rangle \sim e^{ikr}$ die Wellenfunktion des Neutrons und $|\psi\rangle$ die des Oszillators. Für die Übergangswahrscheinlichkeit gilt Fermis goldene Regel /5.6/:

$$W_{0 \rightarrow 1} \sim |\langle k_0 \psi_0 | U | k_1 \psi_1 \rangle|^2, \quad (5.2)$$

d.h. der Streuprozess wird in Störungsrechnung erster Ordnung behandelt (Bornsche Näherung). Das Wechselwirkungspotential ist das Fermi-Pseudopotential:

$$U(r) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \sum_j a_j \delta(r-r_j), \quad (5.3)$$

so daß Gl. (5.2) übergeht in

$$\begin{aligned} W_{0 \rightarrow 1} &\sim \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |\langle \psi_0 | e^{-ik_0 r_j} \delta(r-r_j) e^{ik_1 r_j} | \psi_1 \rangle|^2 \\ &= \frac{1}{N} \sum_j |\langle \psi_0 | e^{iQ r_j} | \psi_1 \rangle|^2. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Wir haben dabei über alle (unabhängigen) Atome j gemittelt und die Beziehung für den Impulsübertrag $\hbar Q = \hbar k_1 - \hbar k_0$ ausgenutzt. Wenn wir zu Gl. (5.4) noch die Energieerhaltungsbedingung, ausgedrückt durch eine δ -Funktion, hinzufügen und über alle Anfangs- und Endzustände des Oszillators summieren, erhalten wir die Streufunktion

$$S^{\text{osz}}(Q, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{\kappa} p_{\kappa} \sum_{\lambda} |\langle \psi_{\kappa} | e^{iQr_j} | \psi_{\lambda} \rangle|^2 \delta\{E - (\hbar\omega_{\lambda} - \hbar\omega_{\kappa})\} \quad (5.5a)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{\kappa} p_{\kappa} \sum_{\lambda} \langle \psi_{\kappa} | e^{iQr_j} | \psi_{\lambda} \rangle \langle \psi_{\lambda} | e^{iQr_j} | \psi_{\kappa} \rangle \delta\{E - (\hbar\omega_{\lambda} - \hbar\omega_{\kappa})\} ; \quad (5.5b)$$

p_{κ} sind die Gewichtungsfaktoren der Anfangszustände.

Als einfachstes Beispiel betrachten wir die Streufunktion für ein Teilchen, das in einem eindimensionalen kastenförmigen Potential (Kastenlänge L) hin- und herschwingt (Kastenoszillator): Die Wellenfunktion für den Zustand n (mit $n \geq 1$ beim Kastenoszillator!, anders als beim harmonischen Oszillator, wo $n \geq 0$) ist bekanntlich /5.6/:

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) & \text{für } 0 \leq x \leq L \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} ; \quad (5.6)$$

die Energieeigenwerte sind gegeben durch

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8m L^2} n^2 . \quad (5.7)$$

Die Streufunktion für einen Streuprozess, bei dem das Teilchen aus dem Grundzustand $n = 1$ angeregt wird* (Neutronenenergieverluststreuung), ist wegen der δ -Funktionen in Gl. (5.5) ein Linienspektrum mit scharfen Schwingungsbanden bei den Energieüberträgen

$$\Delta_n E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8m L^2} (n^2 - 1) . \quad (5.8)$$

Im Gegensatz zu der Lage dieser Banden ist deren Intensität Q -abhängig und proportional zu

* Bei der in diesem gesamten Kapitel behandelten Neutronenschwingungsspektroskopie mit Anregungsenergie in der Größenordnung von 100 meV ist bei $T \lesssim 300$ K praktisch nur der Grundzustand besetzt.

$$|\langle \psi_1 | e^{iQr} | \psi_n \rangle|^2 =$$

$$\left\{ \frac{2}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) e^{iQx} \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right) dx \right\}^2 = \quad (5.9)$$

$$\left\{ \frac{iQ}{L} \left[\frac{(-1)^{n-1} e^{iQL-1}}{((n-1)\pi/L)^2 - Q^2} - \frac{(-1)^{n-1} e^{iQL-1}}{((n+1)\pi/L)^2 - Q^2} \right] \right\}^2 ;$$

dabei wurde von der Beziehung

$$\sin\alpha \sin\beta = \frac{1}{2} \cos(\alpha-\beta) - \frac{1}{2} \cos(\alpha+\beta) \quad (5.10)$$

Gebrauch gemacht. Abbildung 5.1 veranschaulicht Gl. (5.9): Bei kleinem Q ist der elastische Streubeitrag dominierend, dieser fällt mit steigendem Q jedoch stark ab, und die höheren Anregungen bekommen mehr Gewicht. Für den harmonischen Oszillator ist die Integration in Gl. (5.9) zwar mühsamer, die gesamte Berechnung verläuft aber völlig analog und findet sich z.B. in /5.7/.

5.1.2 Formulierung der Streufunktion mit quantenmechanischen Korrelationsfunktionen

Ausgangspunkt ist Gl. (5.5b). Wir benutzen die Vollständigkeitsrelation $\sum_{\lambda} |\psi_{\lambda}\rangle \langle \psi_{\lambda}| = 1$ und die Fourier-Darstellung der δ -Funktion $\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} dt$, führen die van Hove-Umformung /4.1/ vom Schrödingerbild der Quantenmechanik zum Heisenbergbild aus und erhalten

$$S^{\text{osz}}(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle e^{iQ\hat{r}(0)} e^{-iQ\hat{r}(t)} \rangle_T . \quad (5.11)$$

Der Index T bedeutet thermische Mittelung, die Größe $\langle \dots \rangle$ wird gewöhnlich als (quantenmechanische) Korrelationsfunktion bezeichnet; sie ist der quantenmechanische Ursprung der in Kap. 4.1 eingeführten klassischen Zeitkorrelationsfunktion $I(Q, t)$. $\hat{r}(0)$ und $\hat{r}(t)$ sind zeitabhängige quantenmechanische Operatoren, die außer für $t = 0$ nicht kommutieren. Diese Operatoren kann man für den eindimensionalen harmonischen Oszillator

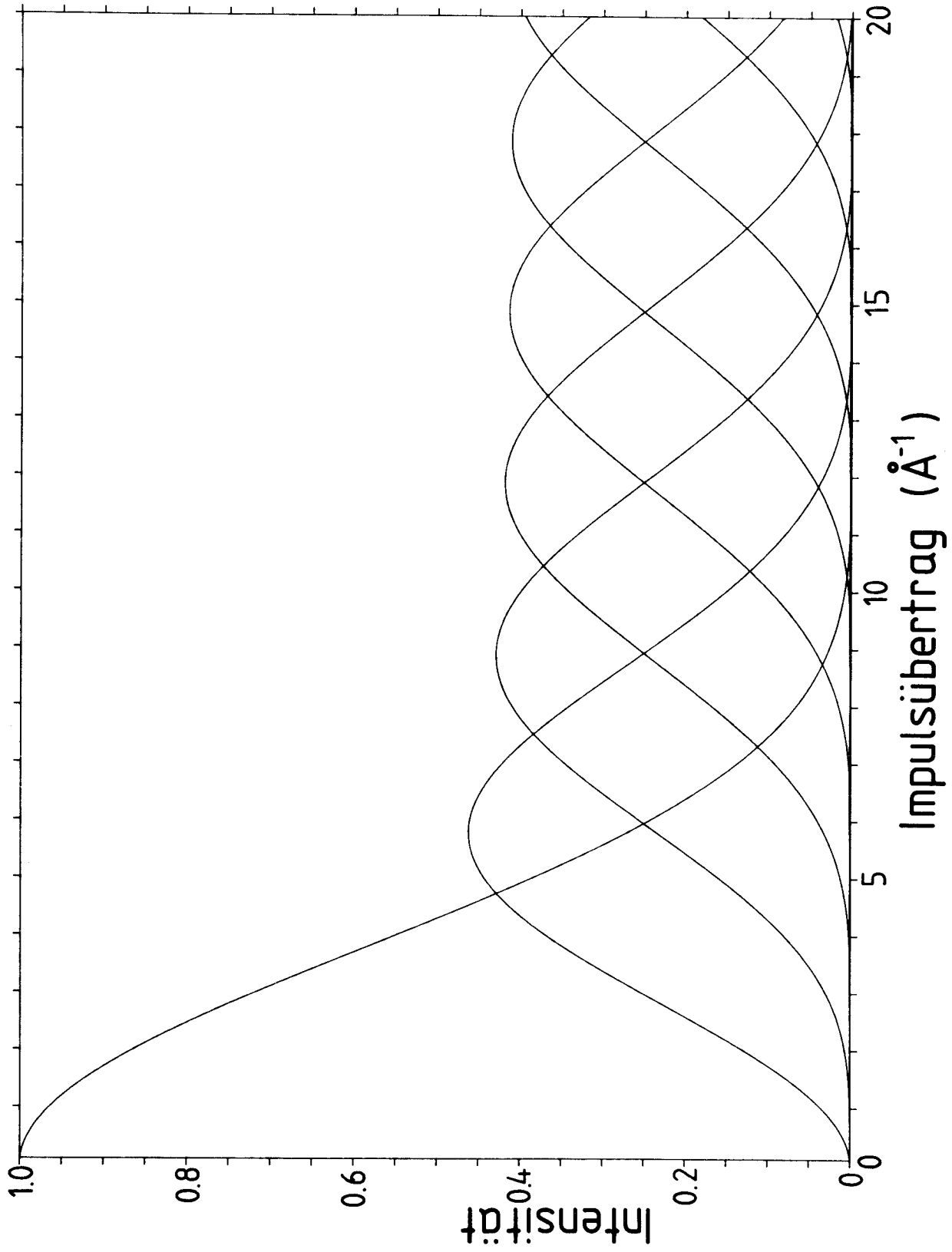


Abb. 5.1: Q-Abhängigkeit der Intensität der elastischen Streuung sowie der inelastischen Streuung für die ersten acht Schwingungsanregungen eines Kastenoszillators, dessen niedrigste Anregungsenergie 55 meV beträgt.

im Formalismus der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $\hat{a}^+$ und $\hat{a}$ /5.6/ angeben als

$$\hat{x}(t) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} (\hat{a} e^{-i\omega_0 t} + \hat{a}^+ e^{i\omega_0 t}) \quad . \quad (5.12)$$

Nach vielen Umformungen /1.19/, die hier nicht wiedergegeben werden sollen, erhält man schließlich (mit $\beta = 1/kT$):

$$S^{\text{osz}}(Q, \omega) = e^{-2W(Q)} e^{\hbar\omega\beta/2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} I_n(y) \delta(\hbar\omega - n\hbar\omega_0) \quad . \quad (5.13)$$

$I_n(y) = I_{-n}(y)$ ist eine Bessel-Funktion erster Art /5.8/ mit dem Argument

$$y = \frac{\hbar(Qe)^2}{2m\omega_0} \cdot \text{csch}(\hbar\omega_0\beta/2) \quad (5.14)$$

(der Polarisationsvektor $\underline{e}$ gibt die Schwingungsrichtung an und $\hbar\omega/(2m\omega_0)$ ist das mittlere Amplitudenquadrat, vgl. Gl. (5.19)). Der aus der Summe ausgeklammerte Faktor $e^{-2W(Q)}$ ist der bereits mehrfach erwähnte Debye-Waller-Faktor, und mit dem Term $e^{\hbar\omega\beta/2}$ wird die Bedingung des detaillierten Gleichgewichts erfüllt; beide Faktoren ergeben sich bei einer exakten quantenmechanischen Behandlung des Streuprozesses von selbst, während sie bei der Formulierung mit klassischen Korrelationsfunktionen (Kap. 4.1) nachträglich korrigierend hinzugenommen werden mußten.

Die nullte Besselfunktion in Gl. (5.13) ist gleich eins, und die erste Besselfunktion läßt sich mit für Auswertezwecke völlig ausreichender Genauigkeit mithilfe des Ausdrucks /5.8/

$$I_1(y) = 0,5 y + 6,25 \cdot 10^{-2} y^3 + 6,9445 \cdot 10^{-4} y^5 \quad (5.15)$$

berechnen. Für kleine Argumente y , d.h. für $k_B T \ll \hbar\omega_0$, macht man von der Entwicklung

$$I_n(y) = \left(\frac{1}{2} y\right)^n / n! \quad (5.16)$$

Gebrauch; außerdem fassen wir den Faktor des detaillierten Gleichgewichts, den Faktor $1/2^n$ und den csch -Term zusammen zum Bose-Besetzungsfaktor n_B und erhalten

$$S^{\text{osz}}(Q, \omega) = e^{-2W(Q)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{\hbar(Qe)^2}{2m\omega_0} \right)^n \cdot \left[n_B(\omega) + \frac{1}{2} (1 \pm 1) \right] \delta(\hbar\omega \mp n\hbar\omega_0) \quad , \quad (5.17)$$

wobei sich das obere (untere) Vorzeichen auf Neutronenenergieverlust (-gewinn)-Prozesse bezieht. Bevor wir im nächsten Abschnitt diese Streufunktion auf drei Dimensionen erweitern und unterschiedliche Wasserstoff-zwischengitterplätze mit einbeziehen, sollen zunächst die einzelnen Terme in Gl. (5.17) diskutiert werden.

Für $n = 0$, also für elastische Streuung, bleibt von den intensitätsbestimmenden Faktoren in Gl. (5.17) nur der Debye-Waller-Faktor übrig, der daher mit dem Quadrat des Matrixelementes $\langle \psi_0 | e^{iQx} | \psi_0 \rangle$ aus Gl. (5.5) zu identifizieren ist. Anschaulich bedeutet $\langle \psi_0 | e^{iQx} | \psi_0 \rangle$ die Fouriertransformierte der aufgrund der Nullpunktsschwingung nicht auf einen punktförmigen Gitterplatz beschränkten Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens. Das sei am Beispiel des eindimensionalen harmonischen Oszillators demonstriert. Die Grundzustandswellenfunktion ist bekanntlich eine Gaußfunktion /5.9/

$$\psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{\sigma\sqrt{\pi}}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad (5.18)$$

mit $\sigma^2 = \hbar/m\omega_0$. Wir berechnen das mittlere Auslenungsquadrat:

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \langle \psi_0 | x^2 | \psi_0 \rangle = \frac{2}{\sigma\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{\sigma^2}\right) dx \\ &= \frac{\sigma^2}{2} = \frac{\hbar}{2m\omega_0} \end{aligned} \quad (5.19)$$

und vergleichen mit

$$\begin{aligned} \langle \psi_0 | e^{iQx} | \psi_0 \rangle &= \frac{2}{\sigma\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \cos(Qx) \exp\left(-\frac{x^2}{\sigma^2}\right) dx \\ &= \exp\left(-\frac{Q^2\sigma^2}{4}\right) = \exp\left(-\frac{1}{2} Q^2 \langle x^2 \rangle\right) \quad . \end{aligned} \quad (5.20)$$

Dieses Matrixelement selbst ist der Temperaturfaktor in der Kristallographie, vgl. S. 34; dort wird der Temperaturfaktor mit dem Strukturfaktor multipliziert und anschließend das Betragsquadrat gebildet. Die Streufunktion der inelastischen (quasielastischen) Neutronenstreuung entspricht bereits diesem Betragsquadrat, d.h. das Quadrat von Gl. (5.20) ergibt den bekannten Ausdruck für den Debye-Waller-Faktor. Wenn bei endlichen Temperaturen teilweise auch höhere Energiezustände besetzt sind, vergrößert sich das mittlere Auslenkungsquadrat, und Gl. (5.19) muß erweitert werden zu /1.19/

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega_0} \coth(\hbar\omega_0 \beta/2) \quad . \quad (5.21)$$

Der Faktor $\hbar(Q_e)^2/2m\omega_0$ in Gl. (5.17) wird als Phonon-Formfaktor bezeichnet. Interessant ist die Richtungsabhängigkeit: nur die Komponente von $\underline{Q}$ in Richtung der Schwingung ist wirksam, d.h. wenn $\underline{Q}$ senkrecht auf der Schwingungsrichtung steht, gibt es keine inelastische Neutronenstreuung. Bei einkristallinen Proben lassen sich auf diese Weise die Normalschwingungsrichtungen ermitteln, siehe Kap. 5.3.3. Bei pulverförmigen Proben sind alle Orientierungen vertreten und wegen $Q^2 = Q_x^2 + Q_y^2 + Q_z^2$ ist $(Q_e)^2 = Q^2/3$; der Phonon-Formfaktor beträgt dann $\hbar Q^2/6m\omega_0$. Ein Vergleich mit Gl. (5.19) zeigt, daß dieser Faktor proportional zur mittleren quadratischen Amplitude des Oszillators ist. Diese ist für den leichten Wasserstoff sehr groß, und zusammen mit dem riesigen Streuquerschnitt σ^{tot} in Gl. (5.1) führt das zu den enormen Streuintensitäten der lokalen Wasserstoffschwingungen, im Vergleich zu denen die Streuintensität vom Wirtsgitter vernachlässigbar ist.

Der nächste Faktor in Gl. (5.17) enthält den Bose-Besetzungsfaktor $n_B(\omega) = 1/(e^{\hbar\omega\beta} - 1)$; man sollte sich klarmachen, daß $n_B(\omega)+1$ (bei Neutronenenergieverluststreuung) nichts anderes ist als die Zustandssumme des harmonischen Oszillators, während $n_B(\omega)$ (bei Neutronenenergiegewinnstreuung) eine reduzierte Zustandssumme ohne die Besetzungswahrscheinlichkeit des Grundzustandes darstellt. In Gl. (5.17) werden also als Ausgangszustände sämtliche Energiezustände berücksichtigt; ihr Beitrag zur Streuintensität ist natürlich proportional zu ihrer Besetzung. Eine typische Anregungsenergie für lokale Wasserstoffschwingungen in Metallen ist 100 meV; das ist weitaus mehr als die thermische Energie bei Raumtemperatur, so daß praktisch nur der Grundzustand besetzt ist und Streuexperimente mit Neutronenenergiegewinn aus Intensitätsmangel kaum

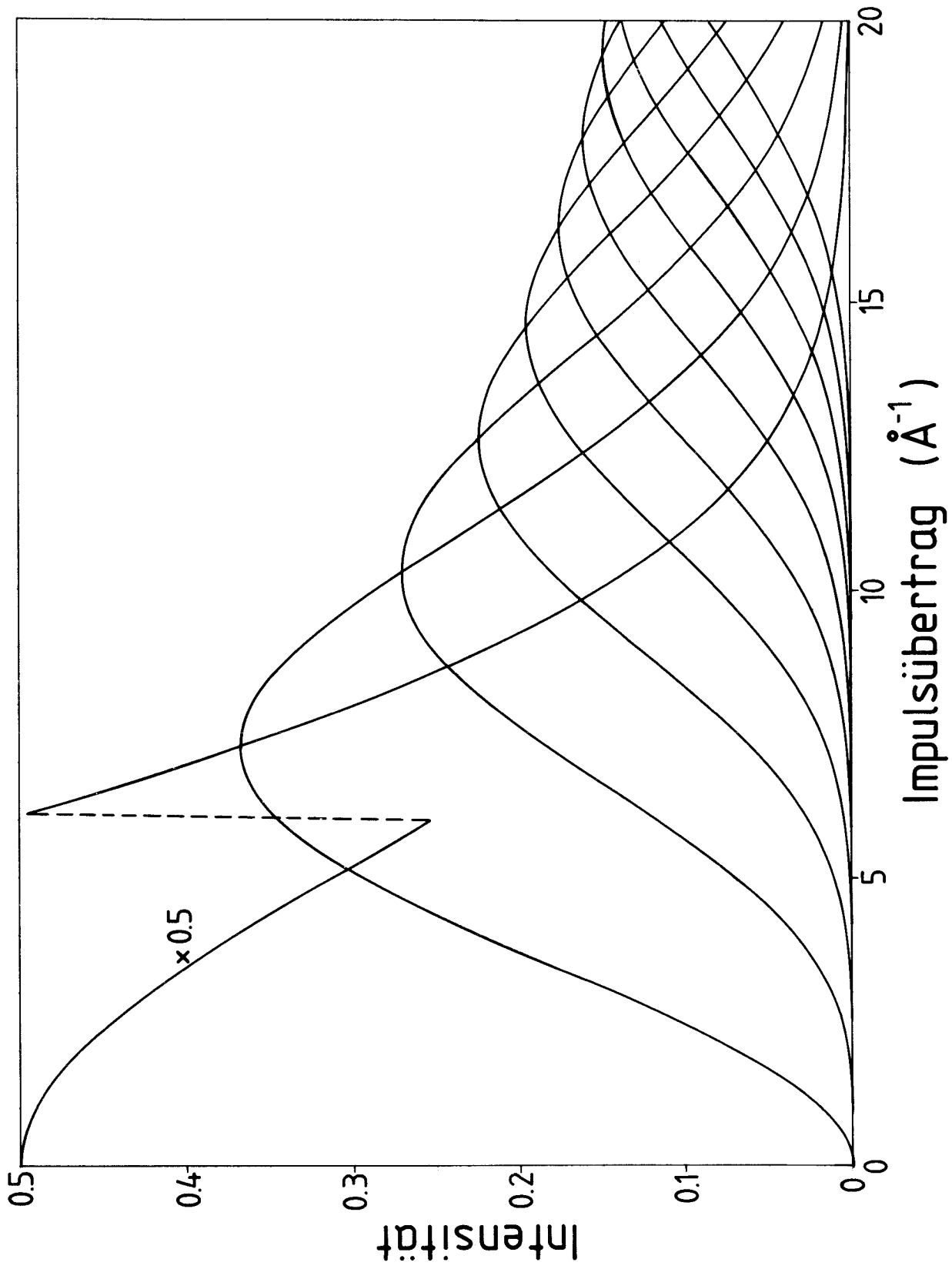


Abb. 5.2: Q-Abhängigkeit der Intensität der elastischen Streuung sowie der inelastischen Streuung für die ersten zehn Schwingungsanregungen eines harmonischen Oszillators, dessen niedrigste Anregungsenergie 55 meV beträgt

durchführbar sind. Wenn man höhere Anregungen untersuchen will, ist man unbedingt auf hochenergetische Neutronen angewiesen.

Um eine Verbreiterung durch gleichzeitige Anregung eines optischen und eines akustischen Phonons (opto-akustische Multiphononeffekte) /5.10/ zu vermeiden, führt man Messungen der lokalisierten Wasserstoffschwingungen nach Möglichkeit bei tiefen Temperaturen (z.B. $T = 80 \text{ K}$) durch. Dann wird nur der Grundzustand besetzt und für Neutronenenergieverluststreuung ist $[n_B(\omega) + 1]$ in guter Näherung gleich eins. Die Q-Abhängigkeit der Intensität der n-ten Anregung wird dann durch zwei gegenläufige Faktoren bestimmt, siehe Gl. (5.17): Bei kleinen Q-Werten dominiert der Phononformfaktor, und die Intensität steigt mit $Q^{2n}/n!$; bei großen Q-Werten dämpft der Q^2 -Term im Exponenten des Debye-Waller-Faktors alle Intensität weg. Für das Beispiel $\hbar\omega_0 = 55 \text{ meV}$ und $n = 0, 1, \dots, 10$ ist das in Abb. 5.2 veranschaulicht. Man sieht, daß der Q-Wert der Maxima mit n zunimmt und deren Intensität gleichzeitig abnimmt.

Die Schwingungsbanden in den Spektren entsprechen in der Regel nicht δ -Funktionen, sondern weisen eine intrinsische Linienbreite auf. In α -Phasen ist die Linienform meistens gaußförmig, da die Linienbreite hauptsächlich auf die lokalen Gitterverzerrungen um das Wasserstoffatom herum zurückzuführen ist. Bei höheren Temperaturen spielen dann auch opto-akustische Multiphononprozesse eine Rolle; eine Gauß-Funktion ist auch bei intermetallischen Hydriden angemessen. Wenn die Verbreiterung eine Folge von Lebensdauereffekten ist, ergibt sich eine lorentzförmige Linie.

5.1.3 Neutronenschwingungsspektroskopie

Wir gehen nun zu realen Systemen über, in denen der Wasserstoff als dreidimensionaler Einstein-Oszillator betrachtet werden kann. In intermetallischen Hydriden sind die Wasserstoffatome im allgemeinen über mehrere kristallographisch unterschiedliche Plätze verteilt und tragen unabhängig voneinander zur Neutronenstreuintensität bei. Der doppelt differentielle Streuquerschnitt ist somit die Summe über diese Beiträge:

$$\frac{\partial^2}{\partial\omega\partial\Omega} = \frac{\sigma_{\text{tot}}}{4\pi} \frac{k_1}{k_0} N_H \sum_{j=1}^K z_j f_j S_j(Q, \omega) \quad , \quad (5.22)$$

wobei σ^{tot} der gesamte Neutronenstreuquerschnitt des Wasserstoffs ist, k_0 und k_1 wieder die Wellenzahlen der einfallenden und der gestreuten Neutronen bedeuten, K die Zahl der kristallographisch unterschiedlichen Wasserstoffplatztypen in der Elementarzelle, z_j die Zahl der Wasserstoffplätze des Typs j und f_j den Besetzungsgrad der Plätze des Typs j angeben. Wir betrachten zunächst einkristalline Proben (die Pulvermittlung wird später durchgeführt), lassen Anregungen um mehr als ein Energiequant außer Betracht und beschränken uns auf Neutronenenergieverluststreuung bei Temperaturen $T \leq 300$ K, so daß $n_B(\omega) \ll 1$. Die Streufunktion für Wasserstoff auf Plätzen vom Typ j ist dann

$$S_j(\underline{Q}, \omega) = e^{-2W_j(\underline{Q})} \sum_{i=1}^3 \frac{\hbar(Qe_{ji})^2}{2m_H \omega_{ji}} \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{ji}) \quad (5.23)$$

Der Index i bezeichnet die drei Normalmoden (Schwingungsrichtungen) des Wasserstoffs. Bei vielen Neutronenstreuspektrometern zur Messung lokalisierter Schwingungen (siehe Kap. 2) bedingt ein bestimmter Energieübertrag unmittelbar einen bestimmten Q -Wert. Das erlaubt eine Abschätzung des Gültigkeitsbereichs von Gl. (5.17) und damit von Gl. (5.23). Für das Berylliumfilterspektrometer beispielsweise gelten diese Gleichungen bei 80 K im gesamten Energiebereich, während bei 300 K unterhalb von 100 meV Energieübertrag Diskrepanzen bemerkbar werden. In dem Fall muß man auf die bessere Näherung Gl. (5.15) zurückgreifen oder die Besselfunktionen selbst benutzen.

Der Debye-Waller-Faktor in Gl. (5.23) ist natürlich für jeden Wasserstoffplatztyp unterschiedlich. Wegen der verhältnismäßig großen Linienbreiten der Wasserstoffschwingungsbanden in allen bisher untersuchten intermetallischen Hydriden sind mögliche akustische Seitenbanden in der Peak-Fläche eingeschlossen; daher enthält der Debye-Waller-Faktor nur die Beiträge der optischen Moden /5.11/. Für einkristalline Proben erhält man

$$2W_j(\underline{Q}) = \langle (Q\underline{u}_{ji})^2 \rangle = \sum_{i=1}^3 Q_i^2 \langle u_{ji}^2 \rangle, \quad (5.24)$$

wobei $\langle u_{ji}^2 \rangle$, die mittlere quadratische Wasserstoffamplitude auf dem Platz j in i -Richtung, durch Gl. (5.23) gegeben ist. Um Messungen der lokalisierten Schwingungen an polykristallinen Proben auszuwerten, muß die gesamte Streufunktion räumlich gemittelt werden, was im allgemeinen analytisch nicht möglich ist. Wir haben bisher zwei verschiedene Näherungen benutzt:

- 1) eine separate Mittelung von Debye-Waller-Faktor und Phononformfaktor in der Streufunktion /5.12/, die z.B. Gl. (5.23) überführt in

$$S_j(Q, \omega) = e^{2W_j(Q)} \sum_{i=1}^3 \frac{\hbar Q_i^2}{6m_H \omega_{ji}} \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{ji}) \quad (5.25)$$

mit

$$2W_j(Q) = \frac{\hbar^2 Q^2}{6m_H} \sum_{i=1}^3 \frac{\coth(\hbar\omega_{ji}\beta/2)}{\hbar\omega_{ji}} ; \quad (5.26)$$

- 2) individuelle Debye-Waller-Faktoren für jede Schwingungsrichtung /3.58/, so daß

$$S_j(Q, \omega) = \sum_{i=1}^3 e^{-2W_{ji}(Q)} \frac{\hbar Q_i^2}{6m_H \omega_{ji}} \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{ji}) \quad (5.27)$$

mit

$$2W_{ji}(Q) = \frac{\hbar^2 Q^2}{2m_H \hbar\omega_{ji}} \coth(\hbar\omega_{ji}\beta/2) . \quad (5.28)$$

Bei einem Intensitätsvergleich verschiedener Schwingungsbanden ist zu beachten, daß die experimentellen Spektren nicht bei einem konstanten Q aufgenommen werden, sondern innerhalb eines Spektrums steigt Q stark mit wachsendem $\hbar\omega$ an, siehe z.B. Kap. 2.3.1; nach der Mittelung bezeichnet deshalb Q_i den zu $\hbar\omega_i$ gehörenden Q -Wert. Beide oben genannten Näherungen sind bei schwachen Anisotropien gut vertretbar, bei starken Anisotropien ist die zweite Näherung besser, wie ein Vergleich mit einer versuchsweise numerisch durchgeführten räumlichen Mittelung der gesamten Streufunktion Gl. (5.17) ergab.

Für die Berylliumfiltermethode (Kap. 2.3.1) und Energieüberträge oberhalb von 100 meV ist der coth-Term im Debye-Waller-Faktor sehr nahe bei eins und

$$\frac{\hbar^2 Q^2}{6m_H \hbar\omega_{ji}} \approx \frac{\hbar^2 k_0^2}{6m_N \hbar\omega_{ji}} = \frac{1}{3} , \quad (5.29)$$

denn Protonen- und Neutronenmasse sind gleich, und für $\hbar\omega \approx E_0$ wird Q durch k_0 , die Wellenzahl der einfallenden Neutronen, festgelegt. Zusätz-

lich ist zu beachten, daß - wie stets in der Neutronenstreuung - die Spektren mit einer konstanten Rate des Monitor-Zählrohres aufgenommen werden, das zwischen Monochromator und Probe steht und dessen Ansprechcharakteristik umgekehrt proportional zur Neutronengeschwindigkeit und damit proportional zu $1/k_0$ ist. Daher kompensiert die Normierung der Spektren auf die Monitorzählrate während der Datenaufnahme automatisch die k_1/k_0 -Korrektur in Gl. (5.22), die deshalb nicht separat durchgeführt werden muß. In dieser Näherung ergibt also jeder Wasserstoffplatztyp im Schwingungsspektrum drei Schwingungsbanden gleicher Intensität, die bei niedriger Punktsymmetrie bei unterschiedlichen Frequenzen auftreten und bei höherer Punktsymmetrie teilweise oder ganz entartet sind. Wegen der starken Analogie zur IR-Schwingungsspektroskopie hat sich für diese Art von inelastischer Neutronenstreuung inzwischen die Bezeichnung Neutronenschwingungsspektroskopie eingebürgert /1.20/. Im Gegensatz zur optischen Spektroskopie gibt es bei der Neutronenschwingungsspektroskopie keine Auswahlregeln (verbotene Übergänge); allerdings werden Wasserstoffschwingungen gegenüber den Schwingungen anderer Atome wegen des sehr großen Wasserstoffstreuquerschnitts sehr stark betont; das ist hierbei gewissermaßen die Auswahlregel. Bezüglich der Energieauflösung kann diese Methode mit der optischen Spektroskopie nicht konkurrieren, bezüglich der Intensitätsauswertungen gibt es jedoch große Vorteile: Aufgrund der schwachen Neutron-Kern-Wechselwirkung kann die Neutronenstreuung in Bornscher Näherung behandelt werden und die Intensitäten sind direkt proportional zur Anzahl der schwingenden Atome (d.h. bei Metallhydriden zur Besetzung des entsprechenden Platzes, siehe Gl. (5.22)), während Intensitätsauswertungen bei der optischen Spektroskopie sehr schwierig sind. Insofern ergänzen sich bei der Untersuchung von Molekülkristallen Neutronen- und optische Schwingungsspektroskopie gegenseitig /5.13/; bei Metallhydriden allerdings gibt es wegen des Skineffektes (elektromagnetische Strahlung dringt in Metalle nicht ein!) in der Regel keine Alternative zur Neutronenschwingungsspektroskopie. Verlieren die Metalle jedoch durch die Aufnahme von Wasserstoff ihren metallischen Charakter, wie es z.B. kürzlich für das System Mg_2Ni/H gefunden wurde /5.14/, dann ist natürlich IR-Spektroskopie möglich /5.15/.

5.1.4 Neutronen-Compton-Streuung

Bei sehr hohen Energie- und Impulsüberträgen ist die Wechselwirkung des Neutrons mit dem Proton beim Streuprozess räumlich und zeitlich so kurz, daß nur die (dynamischen) Kurzzeit-Eigenschaften des Protons abgetastet werden. Das ist - klassisch - die momentane Geschwindigkeit (Impuls) bzw. bei einem Ensemble von Protonen die Geschwindigkeits-/Impulsverteilung. Weder die durch das Potential bedingte Periodizität einer Schwingungsbewegung noch irgendwelche Korrelationen zu anderen Protonen kommen auf dieser kurzen Zeitskala zum Tragen. Die chemische Bindung (d.h. in unserem Fall das Wasserstoffpotential) kommt nur mittelbar ins Spiel, nämlich dadurch, daß sie die Ursache für die jeweils vorhandene Impulsverteilung ist. Da die Teilchen nur durch ihren Impuls charakterisiert sind, spricht man von der Impulsapproximation. Hierbei ist der Streuprozess gewissermaßen ein klassischer, inelastischer Stoßprozess* zweier gleichschwerer Teilchen (Neutron und Proton) (Abb. 5.3), so daß sich

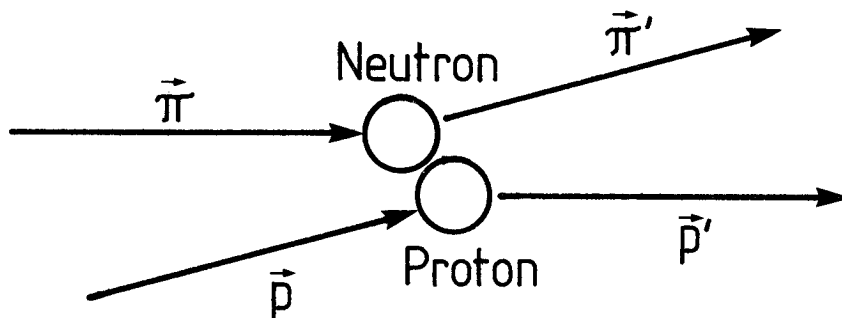


Abb. 5.3:
Klassischer Stoßprozess zwischen einem Neutron mit dem Impuls π
und einem Proton mit dem Impuls p

* Mit dem Compton-Effekt wurde ja gerade der Korpuskularcharakter des Photons nachgewiesen /5.16/!

die Streufunktion einfach aus der Anwendung des Impulserhaltungssatzes und des Energieerhaltungssatzes herleiten läßt. Wir lassen zunächst ein einzelnes Neutron mit dem Einfallsimpuls π und der Einfallenergie ε mit einem Proton mit dem Impuls p und der Energie $E = p^2/2m$ zusammenstoßen. Der Impulserhaltungssatz verlangt:

$$\underline{p} + \underline{\pi} = \underline{p}' + \underline{\pi}' \quad . \quad (5.30)$$

Mit der Definition $\hbar Q \equiv \pi - \pi'$ folgt daraus:

$$\underline{p}' = \underline{p} + \hbar \underline{Q} \quad . \quad (5.31)$$

Wir wenden den Energieerhaltungssatz an:

$$\frac{p^2}{2m} + \varepsilon = \frac{p'^2}{2m} + \varepsilon' \quad (5.32)$$

und benutzen die Definition $\hbar\omega \equiv \varepsilon - \varepsilon'$, so daß

$$\begin{aligned} \hbar\omega &= \frac{(\underline{p} + \hbar \underline{Q})^2}{2m} - \frac{p^2}{2m} \\ &= \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \underline{p} \underline{Q} \quad . \end{aligned} \quad (5.33)$$

Der erste Term auf der rechten Seite ist die Rückstoßenergie E_r , die im Falle der Streuung von Photonen an Elektronen /5.16/ Compton-Verschiebung heißt /5.17/, während der zweite Term wegen seiner Abhängigkeit vom Impuls des Protons als Doppler-Verschiebung anzusehen ist. Wir gehen nun über zu einem Ensemble von Protonen und nennen n_p die Wahrscheinlichkeit, ein Proton mit dem Impuls p vorzufinden. Der doppelt-differentielle Streuquerschnitt ist dann

$$\frac{\partial^2}{\partial \Omega \partial \omega} \sim \frac{k_1}{k_0} \frac{\sigma_{\text{frei}}}{4\pi} N \int n_p \delta(\hbar\omega - \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} - \frac{\hbar}{m} \underline{p} \underline{Q}) d^3p \quad . \quad (5.34)$$

Diese Gleichung ist die Basis aller Compton-Messungen /5.18/; sie läßt sich natürlich auch (aufwendig) quantenmechanisch herleiten, wenn man dabei im rechten Moment zum klassischen Verhalten übergeht /1.19/.

Da in der Impulsapproximation die Protonen freie Teilchen sind, ist als atomarer Streuquerschnitt nicht der gebundene Streuquerschnitt $\sigma_{\text{tot}} = 81,5$ barn einzusetzen, sondern der freie Streuquerschnitt /1.11/

$$\sigma_{\text{frei}} = \left(\frac{A}{A+1}\right)^2 \sigma_{\text{gebunden}} = \frac{1}{4} \sigma_{\text{gebunden}} \quad (5.35)$$

wobei A die atomare Massenzahl des Protons ist.

Neutronen-Compton-Streuung kann wegen der erforderlichen hohen Einfallsenergien erst seit Inbetriebnahme der Spallationsneutronenquellen untersucht werden. Deutlich sichtbare Rückstoßeffekte erwartet man hauptsächlich bei der Compton-Streuung an leichten Atomen. Bisher wurde in erster Linie die Impulsverteilung in Helium als einer interessanten Quantenflüssigkeit untersucht /5.19, 5.20/. Für Wasserstoff in Metallen gibt es noch keine Messung.

Bei einem harmonischen Oszillator ist die Grundzustandswellenfunktion $\psi_0(x)$ eine Gauß-Funktion (siehe Gl. (5.18)). $\psi_0(p)$, die Fouriertransformierte von $\psi_0(x)$, ist dann natürlich wieder eine Gauß-Funktion, und ebenso deren Quadrat. Für $n_p = |\psi_0(p)|^2$ können wir also ansetzen:

$$n_p = C_1 \exp(-p^2/2\langle p^2 \rangle) \quad (5.36)$$

Zur Streufunktion in Gl. (5.34) tragen die Protonen nur dann bei, wenn ihr Impuls solche Werte annimmt, daß das Argument der δ -Funktion Null wird. Für einen isotropen harmonischen Oszillator ist das dann der Fall, wenn

$$p = \frac{\hbar\omega - E_r}{\hbar Q/m} \quad (5.37)$$

erfüllt ist. Einsetzen dieser Beziehung in Gl. (5.36) ergibt also die Streufunktion

$$S(Q, \omega) = C_2 \exp \left(\frac{-(\hbar\omega - E_r)^2}{2\hbar^2 Q^2 \langle p^2 \rangle / m^2} \right) \quad (5.38)$$

d.h. eine Gauß-Kurve mit der Varianz

$$\sigma^2 = \frac{\hbar^2 Q^2}{m^2} \langle p^2 \rangle \quad (5.39a)$$

bzw. bei anisotropen Systemen

$$\sigma^2 = \frac{\hbar^2}{m^2} \langle (Q\underline{p})^2 \rangle \quad (5.39b)$$

Die Klammer $\langle \dots \rangle$ bezeichnet hier auch die räumliche Mittelung. Die Streufunktion hat also genau die Linienform der Impulsverteilung $|\psi(p)|^2$, allerdings mit größerer Linienbreite, und läßt sich aus der Impulsverteilung berechnen.

Umgekehrt kann man aber auch durch die sogenannte Radon-Transformation /5.21, 5.22/ Gl. (5.34) invertieren, und man erhält so unmittelbar $|\psi(p)|^2$ und daraus - mit einer einfachen Wahl des Vorzeichens - die Wellenfunktion $\psi(p)$. Aus der Schrödinger-Gleichung

$$\frac{\int \frac{p^2}{2m} \exp\left(\frac{i\underline{p}\underline{r}}{\hbar}\right) \psi(p) d^3p}{\int \exp\left(\frac{i\underline{p}\underline{r}}{\hbar}\right) \psi(p) d^3p} = E - V(\underline{r}) \quad (5.40)$$

sollte man bei Kenntnis von $\psi(p)$ das Einteilchen-Potential $V(r)$ rekonstruieren können. Diese von Reiter und Silver /5.23/ kürzlich vorgeschlagene Auswertemethode wird unter den an Spallationsneutronenquellen interessierten Wissenschaftlern z. Zt. intensiv diskutiert /5.24/.

Pauschale Aussagen zur Impulsverteilung lassen sich durch einfachere Auswertungen von Neutronen-Compton-Streudaten gewinnen. Für einen dreidimensionalen Oszillator ergibt sich aus der räumlichen Mittelung

$$\langle (Q\underline{p})^2 \rangle = \frac{1}{3} Q^2 \langle p^2 \rangle \quad (5.41)$$

und mit $E_{\text{kin}} = \langle p^2 \rangle / 2m$ folgt für die Varianz in Gl. (5.39b)

$$\sigma^2 = \frac{4}{3} E_r E_{\text{kin}} \quad (5.42)$$

Im Fall einer Gauß-Kurve ist die Varianz bekanntlich gleich dem zweiten Moment. Damit bietet sich die Möglichkeit, auf ganz fundamentale Eigenschaften der Streufunktion zurückzugreifen; ganz allgemein, unabhängig

vom System und von jeder Näherung, gilt nämlich für die ersten drei Momente der Streufunktion

$$\int_{-\infty}^{\infty} S(Q, \omega) d\omega = 1 \quad (5.43)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega S(Q, \omega) d\omega = \frac{Q^2}{2m} \quad (5.44)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 S(Q, \omega) d\omega = \left(\frac{Q^2}{2m}\right)^2 + \frac{4}{3} \frac{Q^2}{2m} \langle \frac{p^2}{2m} \rangle . \quad (5.45)$$

Das erste Moment ergibt die Peak-Position, und dieser Term tritt mit dieser Bedeutung auch im Ausdruck für das zweite Moment auf. Wenn wir das gemessene Compton-Profil (für einen beliebigen Oszillator) empirisch mit einer einzigen Gauß-Kurve beschreiben können, dann erhalten wir aus der Varianz mit guter Genauigkeit das zweite Moment und können so, ganz allgemein und unabhängig von der Gültigkeit der Impulsapproximation, die kinetische Energie bzw. den Erwartungswert für den Impuls bestimmen. Das ist ein wertvoller Test für theoretische Modellvorstellungen.

Wir können auch Gl. (5.39a) für den Fall eines harmonischen Oszillators spezifizieren. Im Formalismus der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $\hat{a}^+$ und $\hat{a}$ /5.6/ ist der Impulsoperator gegeben durch

$$\hat{p} = i \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (\hat{a} - \hat{a}^+) , \quad (5.46)$$

so daß für den Grundzustand

$$\begin{aligned} \langle p^2 \rangle &= \langle 0 | \hat{p}^2 | 0 \rangle \\ &= \frac{-m\hbar\omega}{2} \langle 0 | \hat{a}^2 + \hat{a}^{+2} - [\hat{a}, \hat{a}^+] - 2\hat{a}^+ \hat{a} | 0 \rangle \\ &= \frac{m\hbar\omega}{2} . \end{aligned} \quad (5.47)$$

gilt; daraus folgt für den isotropen harmonischen Oszillator

$$\sigma = \hbar Q \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2m}} . \quad (5.48)$$

Abschließend gehen wir noch kurz auf Fragen ein, die für die Durchführung eines Neutronen-Compton-Streuexperiments von Interesse sind. Das betrifft zunächst den Gültigkeitsbereich der Impulsapproximation. Nach Reiter und Silver /5.23/ muß für einen harmonischen Oszillator die Bedingung

$$Q/Q_c \gg 1 \quad (5.49)$$

mit

$$Q_c = \sqrt{\frac{2m \hbar \omega_0}{\hbar^2}} \quad (5.50)$$

erfüllt sein. Ein Vergleich zwischen der Impulsapproximation und einer exakten Berechnung des Compton-Profiles ergab befriedigende Übereinstimmung für alle $Q > 4Q_c$ und praktisch exakte Reproduktion für $Q \gtrsim 8Q_c$. Möglichst großes Q bedeutet möglichst hohe Einfallsenergie und möglichst großer Streuwinkel. Einer beliebigen Erhöhung der Einfallsenergie sind durch die damit verbundene Verschlechterung der Primärenergieauflösung Schranken gesetzt. Der Streuwinkel 2θ kann nicht über 90° hinaus erhöht werden, denn wegen der identischen Massen von Neutron und Proton gibt es – das ist anschaulich sofort klar – keine Rückstreuung. Diese Aussage gilt streng zwar nur für ein ruhendes Proton, hat aber näherungsweise allgemeine Gültigkeit, denn bei hohen Neutroneneinfallsenegien ist der Neutronenimpuls k_0 viel höher als derjenige der Protonen.

5.2 Wasserstoffplatzbestimmung in α -LaNi₅-Hydrid

Wie bereits auf S. 7 erwähnt, hängt die Entartung der Schwingungsbanden von Wasserstoff in Metallen von der Punktsymmetrie des jeweiligen Zwischengitterplatzes ab. In günstigen Fällen erlaubt daher schon eine gruppentheoretische Symmetrieanalyse eine Aussage über die Struktur des Wasserstoffuntergitters, insbesondere wenn man noch die Erfahrungstatsache verwertet, daß reguläre Oktaederplätze, die normalerweise größer als Tetraederplätze sind, zu Schwingungsbanden zwischen 60 und 80 meV führen, während man für Wasserstoff auf Tetraederplätzen Schwingungsbanden oberhalb von 100 meV beobachtet /5.10, 1.17/.

Wegen seiner verhältnismäßig komplizierten Struktur reicht für LaNi_5H_x eine solche qualitative Betrachtung jedoch nicht aus, um aus den Schwingungsspektren Information über die Art der besetzten Wasserstoffplätze zu gewinnen, sondern eine quantitativere Argumentation ist erforderlich, wie im folgenden gezeigt werden soll.

Die Frequenzen der lokalisierten Schwingungen von Wasserstoff in Metallen lassen sich durch Lösung des Eigenwertproblems

$$\underline{D} \underline{\hat{u}}_i = \omega_i^2 \underline{\hat{u}}_i, \quad i = 1, \dots, 3N \quad (5.51)$$

berechnen, wobei die Eigenvektoren $\underline{\hat{u}}$ die Normalschwingungsrichtungen festlegen. In guter Näherung können wir die Metallatome als völlig unbeweglich ansehen; dann ist die dynamische Matrix $\underline{D}$ eine 3×3 -Matrix. Ein Element D_{ij} dieser Matrix gibt die Kraft an, die auf ein Wasserstoffatom in i -Richtung wirkt, wenn es in j -Richtung um einen Einheitsbetrag ausgelenkt wird. Die Kraftkonstante kann man allgemein durch die entsprechenden zweiten Ableitungen des Potentials ausdrücken. Wir wollen das einfacher machen und die Rückstellkraft $\underline{F}$ modellhaft durch longitudinale Federn $\underline{s}^n = f^n \underline{\hat{s}}^n$ nur zu den Z Metallatomen der ersten Koordinationsphäre (Oktaeder oder Tetraeder) darstellen:

$$\underline{F} = - \sum_{n=1}^Z f^n (\underline{u} \cdot \underline{\hat{s}}^n) \cdot \underline{\hat{s}}^n. \quad (5.52)$$

Die Einheitsvektoren $\underline{\hat{s}}^n$ bezeichnen die Richtungen der Z Federn; deren Betrag wird durch die Kraftkonstanten

$$f^n = f(r_M) = \left(\frac{c_M}{r_M} \right)^2 \quad (5.53)$$

festgelegt, wobei mit r_M der Abstand zwischen dem Wasserstoffatom und dem Metallatom M gemeint ist und $c_M \equiv c_{\text{La}}$ oder c_{Ni} (für Wasserstoff in LaNi_5) anpaßbare Parameter sind. Die $1/r^2$ -Abhängigkeit von f wurde gewählt, um die $1/r$ -Abhängigkeit der Wasserstoffschwingungsfrequenzen zu reproduzieren. Diese Abhängigkeit wurde experimentell in einer Vielzahl von binären Metallhydriden der CaF_2 -Struktur festgestellt /5.25/ und wurde auch aufgrund theoretischer Arbeiten von Sugimoto und Fukai vorgeschlagen /5.26/, die die Wasserstoffschwingungen in den Vb-Metallen quantenmechanisch in einem empirischen doppelten Born-Mayer-Potential behandelten.

Mit etwas Algebra kann man Gl. (5.52) in die Form von Gl. (5.51) bringen, mit

$$D_{ij} = \sum_{n=1}^Z \hat{s}_i^n \cdot \hat{s}_j^n f^n \quad i, j = 1, 2, 3 \quad . \quad (5.54)$$

Die Atom-Koordinaten und die Wasserstoff/Metall-Abstände für alle hypothetischen Wasserstoffzwischengitterplätze in LaNi_5 erhält man aus der Struktur des Wirtsgitters, siehe Kap. 3.5; man kann also mit den beiden anzu-passenden Parametern c_{La} und c_{Ni} das Frequenzmuster des Neutronenschwingungsspektrums berechnen, das aus drei Banden pro Wasserstoffplatz bestehen sollte und dieses mit dem experimentellen Spektrum vergleichen.

Für die spektroskopische Untersuchung von LaNi_5H_x haben wir vier Proben präpariert, nämlich zwei α -Phasen-Proben und zwei β -Phasen-Proben:

- 1) eine "frische" α -Phasen- $\text{LaNi}_5\text{H}_{0.15}$ -Probe wurde dadurch erhalten, daß kompaktes Material bei 150 °C und 20 bar H_2 -Druck beladen wurde; beim schrittweisen Abkühlen auf Raumtemperatur wurde gleichzeitig der Wasserstoffdruck sukzessive auf 1,5 bar abgesenkt, so daß der angelegte Wasserstoffdruck bei allen Temperaturen unterhalb des Plateaudrucks des α - β -Zweiphasengebiets /3.40/ blieb und die Probe also keinen Phasenübergang erlebt hat;
- 2) eine "aktivierte" pulverförmige α -Phasen- $\text{LaNi}_5\text{H}_{0.36}$ -Probe wurde erhalten, indem das Ausgangsmaterial mehreren Absorptions- und Desorptionszyklen ausgesetzt wurde; abschließend wurde ein Gleichgewichtsdruck von 1,5 bar eingestellt;
- 3) eine "aktivierte" β -Phasen- $\text{LaNi}_5\text{H}_{6.5}$ -Probe wurde genauso präpariert, jedoch mit einem Endgleichgewichtsdruck von 20 bar;
- 4) eine "frische" β -Phasen-Probe wurde durch einmaliges Beladen bis zum Gleichgewichtsdruck 20 bar hergestellt.

Die Probenpräparation erfolgte direkt in den Aluminium-Probenhaltern, in denen die Proben vermessen wurden. Der Wasserstoffgehalt wurde anschließend an das Experiment durch Heißextraktion gasvolumetrisch bestimmt. Die Wasserstofflöslichkeit in der aktivierten α -Phase stimmt

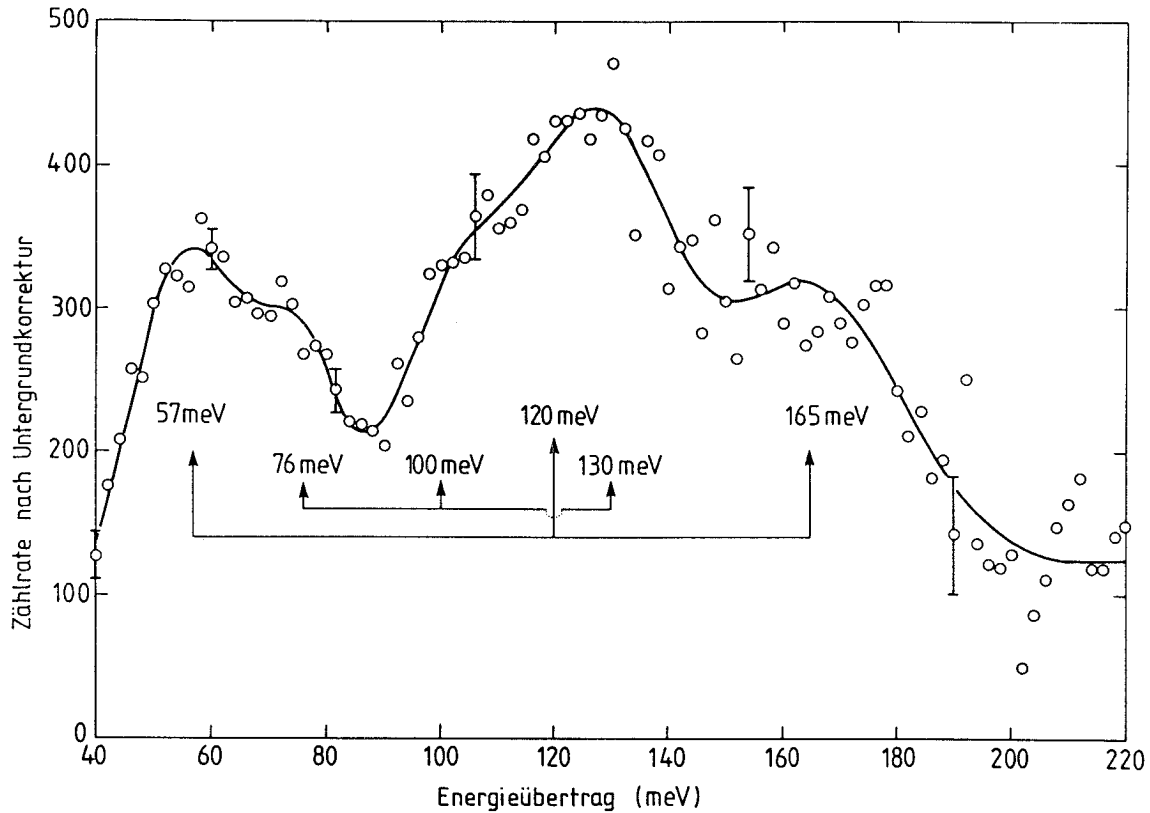


Abb. 5.4:
Lokalisierte Wasserstoffschwingungen in frischem kompakten $\alpha\text{-LaNiH}_{0.15}$,
aufgenommen mit dem Beryllium-Filter-Spektrometer des NBS Washington

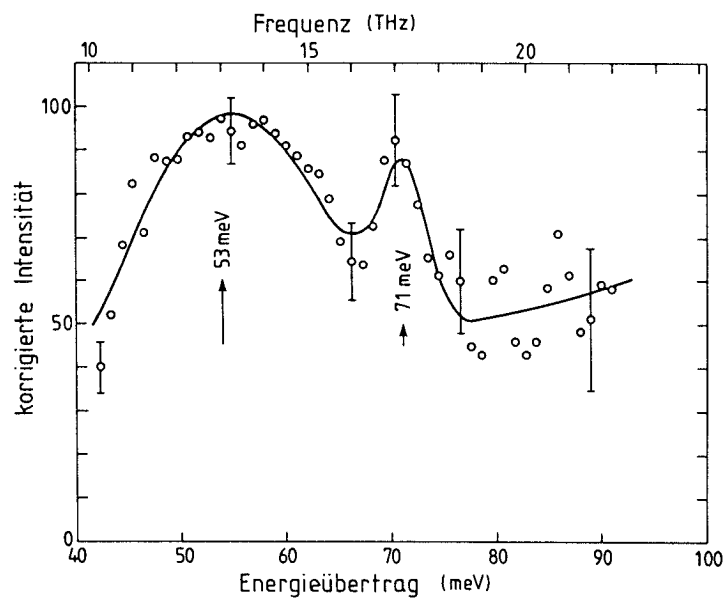


Abb. 5.5:
Lokalisierte Wasserstoffschwingungen in frischem kompakten $\alpha\text{-LaNiH}_{0.15}$,
aufgenommen mit dem Jülicher UNIDAS-Dreiachsenspektrometer

mit den Ergebnissen von Tanaka et al. /3.46/ überein; für spannungsfreies LaNi_5 (ohne die aktivierungsinduzierten Defekte) wurde eine ähnliche reduzierte Wasserstofflöslichkeit von Lynch und Reilly berichtet /3.50/. Die Neutronenschwingungsspektren wurden am Berylliumfilterspektrometer des National Bureau of Standards in Gaithersburg aufgenommen. Zusätzlich wurde noch eine Messung am Dreiachsenspektrometer UNIDAS des Jülicher DIDO-Reaktors durchgeführt.

Abbildung 5.4 zeigt das Spektrum von Wasserstoff in "frischem" $\alpha\text{-LaNi}_5\text{H}_{0.15}$. Drei Hauptmaxima bei etwa 55 meV (mit einer Schulter bei 75 meV), bei etwa 125 meV (mit einer Schulter bei 105 meV) und bei etwa 170 meV sind zu erkennen. Da zu einem Wasserstoffplatz höchstens drei Schwingungsbanden gehören können, müssen wir die Existenz zweier verschiedener Wasserstoffplätze annehmen. Um die Ergebnisse quantitativer zu fassen, haben wir die Daten entsprechend Gl. (5.22) und Gl. (5.27) mit sechs Gauß-Funktionen gefittet, von denen jeweils drei eine gemeinsame Intensität und eine gemeinsame auflösungskorrigierte Linienbreite haben; diese Parameterkopplung reduziert die Zahl der Fitparameter erheblich. Das Ergebnis dieses Fits ist die durchgezogene Kurve in Abb. 5.4, die resultierenden Anregungsenergien $\hbar\omega_i$ sind 57 ± 3 meV, 120 ± 5 meV und 165 ± 5 meV für den ersten Platz und 76 ± 3 meV, 100 ± 5 meV und 131 ± 10 meV für den zweiten Platz. Aus den Intensitäten der Gauß-Funktionen folgt, daß der erste Platz einen etwa dreimal höheren Wasserstoffbesetzungsgrad aufweist als der zweite Platz. Abbildung 5.5 zeigt eine Messung, die wir zur Kontrolle an einem Dreiachsenspektrometer in Jülich durchgeführt haben. Da in Jülich die erforderlichen hohen Neutronenenergien nicht verfügbar sind, mußten wir in Neutronenenergiegewinn messen; das Spektrum ist bereits korrigiert bezüglich des Auflösungsolumens des Spektrometers und bezüglich des Bose-Faktors. Wegen der mit steigendem Energieübertrag drastisch abnehmenden Intensität nehmen die Fehlerbalken entsprechend zu, und man kann nur bis etwa $\hbar\omega = 90$ meV messen. Bei diesen niedrigen Energien hat das Dreiachsenspektrometer allerdings eine bessere Auflösung und die Streuintensität um 75 meV erscheint nun als separater Peak. Die beiden Anregungsenergien sind 53 ± 3 MeV und 71 ± 3 meV, und wieder ist der erste Peak viel intensitätsstärker als der zweite. Das Spektrum der "aktivierten" α -Phase $\text{LaNi}_5\text{H}_{0.36}$ in Abb. 5.6 ist sehr breit und fast strukturlos und hat wenig Ähnlichkeit mit dem des "frischen" $\alpha\text{-LaNi}_5\text{H}_{0.15}$. Abbildung 5.7 zeigt die zwei Spektren der β -Phasen-Proben, die beide zwischen etwa 100 und 170 meV doppelt

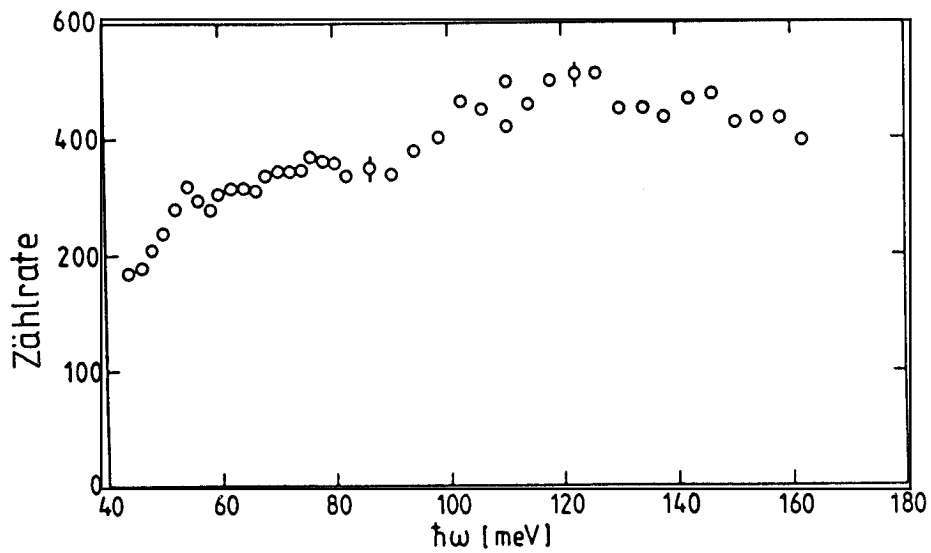


Abb. 5.6:
Lokalisierte Wasserstoffschwingungen in aktiviertem $\alpha\text{-LaNi}_5\text{H}_{0.36}$ -Pulver

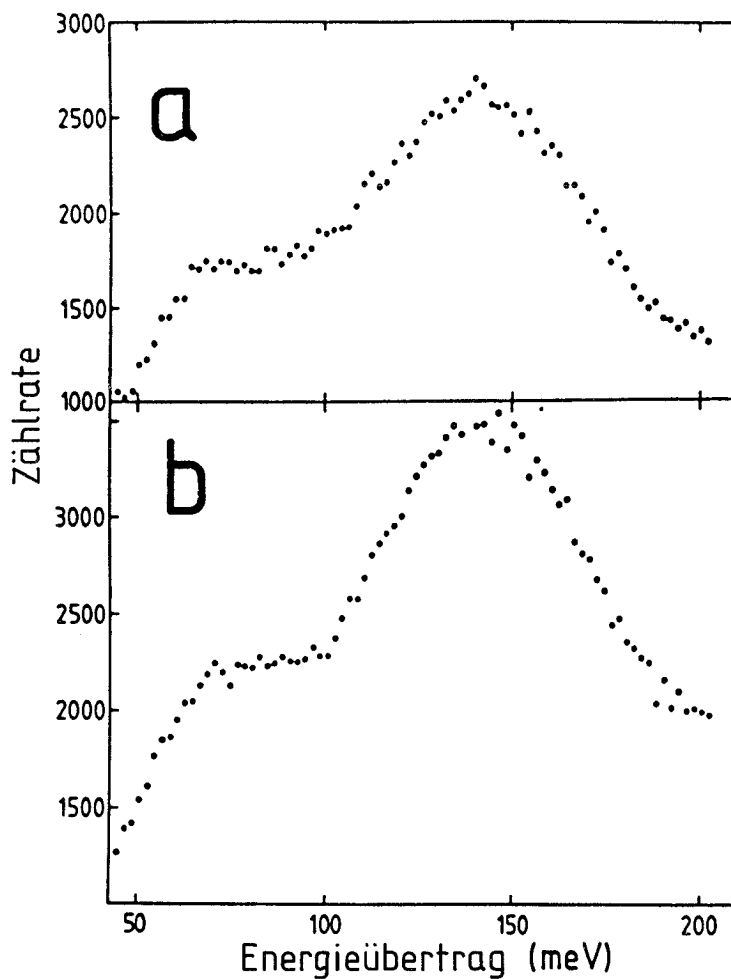


Abb. 5.7:
Lokalisierte Wasserstoffschwingungen in $\beta\text{-LaNi}_5\text{H}_6$:
a) aktivierte Probe
b) einmal hydriert ohne Zyklisieren

soviel Streuintensität wie zwischen 50 und 100 meV aufweisen. Wohldefinierte Schwingungsbanden sind nicht zu beobachten. Interessanterweise wird das Spektrum nach mehreren Absorptions-Desorptions-Zyklen noch verschmierter. Wir haben von einer quantitativen Auswertung dieser breiten Spektren abgesehen und beschränken uns in der nun folgenden Diskussion bei der β -Phase auf qualitative Anmerkungen.

Ein Blick in die Literatur läßt erkennen, daß inzwischen eine beträchtliche Zahl intermetallischer Hydride mittels der Neutronenschwingungsspektroskopie untersucht worden ist, nämlich außer LaNi_5H_x /5.27, 5.28, 5.29, 3.58, 5.30/ noch TiFeH_x /5.31, 5.32/, TiCuH /5.33/, ZrCoH_x /5.34/, ZrNiH_x /5.35, 5.36/, $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{H}_3$ /3.27/, ZrBe_2H /5.37/ und Zr_2NiH_x /5.38/. Alle diese Spektren sind sehr breit und konnten nicht quantitativ interpretiert werden. Der Versuch, die verschiedenen leichten Schulten in der breiten Streuintensitätsverteilung von $\text{ZrNiH}_{2.8}$ bestimmten Wasserstoffplätzen zuzuordnen /5.35/, erscheint uns etwas spekulativ. Unsere Messung an der "frischen" α - $\text{LaNi}_5\text{H}_{0.15}$ -Probe ist die erste neutronenspektroskopische Messung an einer intermetallischen α -Phasen-Probe, die nie einen α - β -Phasenübergang erlebt hat und deshalb frei von aktivierungsinduzierten Defekten ist. In diesem Fall erscheinen definierte Schwingungsbanden im Spektrum. Ohne jede Auswertung folgt aus der Existenz von mehr als drei Schwingungsbanden die Besetzung von (mindestens) zwei verschiedenen Wasserstoffplätzen in α - LaNi_5 -Hydrid, im Widerspruch zu den Neutronenbeugungsmessungen von Fischer et al. /3.57/. Da die beiden Peaks bei 55 und 75 meV unterschiedliche Intensität haben, müssen sie zu den zwei verschiedenen Plätzen gehören.

Um die einzelnen Schwingungsbanden bestimmten Plätzen zuordnen zu können, benutzen wir den oben beschriebenen semiempirischen Formalismus. Die niedrige Anregungsenergie von 55 meV weist auf die Besetzung des La_2Ni_4 -Oktaederplatzes hin, siehe Abb. 3.7. Dieser Platz ist sehr anisotrop mit drei verschiedenen Wasserstoff/Metall-Abständen: $r_{\text{La}} = 2.51 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ni}(2c)} = 1.45 \text{ \AA}$ und $r_{\text{Ni}(3g)} = 1.99 \text{ \AA}$. Aus der Punktsymmetrie dieses Platzes, mmm, ergeben sich als Richtungen der Normalschwingungen (Eigenvektoren der dynamischen Matrix) jeweils die (zueinander orthogonalen) Vektoren, die die kristallographisch äquivalenten Metallatompaaire verbinden. Ein großer (kleiner) Wasserstoff/Metall-Abstand bedeutet dabei ein flaches (steiles) Wasserstoffpotential und damit eine niedrige (hohe)

Wasserstoffschwingungsfrequenz; daher wählen wir die Parameter c_{La} und c_{Ni} derartig, daß Gl. (5.51) mit Gl. (5.54) und diese mit Gl. (5.53) Anregungsenergien von 57 meV und 165 meV für die La-H-La- bzw. für die Ni(2c)-H-Schwingung liefert. Die Schwingungsfrequenzen für mögliche Zwischengitterplätze in LaNi_5 (α - und β -Phase) wurden nun mit diesen Werten für c_{La} und c_{Ni} berechnet, wobei die Wasserstoffatome genau in die Zentren der jeweiligen Polyeder gesetzt wurden, siehe Tabelle 5.1. Der 6m-Tetraederplatz ist etwas problematisch, denn knapp außerhalb der ersten Koordinationssphäre, auf die wir unsere Berechnung beschränkt haben, befinden sich zwei Ni(2c)-Atome. Daher haben wir die Schwingungsfrequenzen für diesen Platz sowohl als Tetraeder als auch als verzerrten Oktaeder berechnet und geben in Tab. 5.1 den Mittelwert an.

Tabelle 5.1:
Berechnetes Frequenzmuster für mögliche Wasserstoffplätze in LaNi_5

	Platz	Umgebung	Anregungsenergien (meV)		
			$\hbar\omega_1$	$\hbar\omega_2$	$\hbar\omega_2$
α -Phase	3f	La_2Ni_4	57	120	165
Raumgruppe	4h	Ni_4	126	129	129
P6/mmm	6m	La_2Ni_2	70	103	111
	12n	La Ni_3	64	115	140
	12o	La Ni_3	85	123	124
β -Phase	6c	La_2Ni_4	53	118	153
Raumgruppe	2b	Ni_4	99	99	138
$\text{P6}_3\text{mC}$	6c	La_2Ni_2	62	100	111

Unser Modell sagt eine Anregungsenergie von 120 meV für die zentrale Schwingungsbande des 3f-Oktaederplatzes voraus, in vollständiger Übereinstimmung mit dem Experiment. Das bestätigt die Existenz dieses Platzes. Für den zweiten Zwischengitterplatz finden wir die beste Entsprechung zwischen Theorie und Experiment für den 6m-Platz. Außerdem sind entsprechend den in Kap. 3.3 erwähnten geometrischen Kriterien die anderen Plätze auch zu klein für die Aufnahme von Wasserstoff.

Unsere Meßergebnisse für die β -Phase (Abb. 5.7) sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Ross /5.28/, die auch mithilfe der Berylliumfiltermethode erzielt wurden, während Flugzeitspektrometerdaten aus technischen Gründen von schlechterer Qualität sind /5.27, 5.29/. In unseren Spektren ist die Neutronenstreuintensität ziemlich breit, und separate Schwingungsbanden sind nicht zu erkennen. Die große Breite der Schwingungs-"Peaks" könnte ihre Ursache teilweise in Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkungen haben (Dispersion); irreversible, aktivierungsinduzierte Defekte liefern jedoch auf jeden Fall einen wesentlichen Beitrag zur Breite: ein Vergleich der beiden Spektren in Abb. 5.7 zeigt deutlich, daß Absorptions-Desorptions-Zyklen die Strukturierung der Spektren eliminiert. Die Wasserstoffbeladung von LaNi_5 zerstört also nicht nur die makroskopische Morphologie (Pulverisierung), sondern führt auch zu Spannungen und starken Störungen auf atomarer Skala im Inneren des Materials; Wasserstoff als homogen gelöste mikroskopische Sonde zeigt diese Störungen sehr empfindlich an. Diese Beobachtung am System LaNi_5/H entspricht völlig den in früheren Arbeiten entdeckten irreversiblen Segregationseffekten beim Wasserstoffbeladen von TiFe /5.39, 5.40/, die nachgewiesenermaßen /5.41/ ebenfalls im Inneren des Materials ablaufen.

Wegen der verwaschenen Spektren erlaubt die Neutronenschwingungsspektroskopie allein zwar keine Aussage zu der Platzbesetzung in der β -Phase, aber der Vergleich der Schwingungsfrequenzen mit den mithilfe der Neutronenbeugung in Kap. 3.5 gefundenen Temperaturfaktoren vermittelt interessante Einsichten. Aus beiden Meßmethoden läßt sich eine mittlere quadratische Verschiebung $\langle u^2 \rangle$ herleiten. Welche Übereinstimmung erreichbar ist, sei zunächst an einem Beispiel aus der Literatur demonstriert. Für kfz. Ni ergab eine Raumtemperatur-Röntgenbeugungsmessung von Inkinen und Suortti $\langle u^2 \rangle = 0,0047 \text{ \AA}^2$ /5.42/, während eine Neutronenbeugungsmessung von Cooper und Taylor, durchgeführt bei drei verschiedenen Wellenlängen, zu $\langle u^2 \rangle = 0,0054 \text{ \AA}^2$ führte /5.43/. Unter Benutzung eines Kraftkonstanten-Modells, dessen Parameter durch Anpassung an experimentell mithilfe der inelastischen Neutronenstreuung erhaltene Dispersionskurven bestimmt worden waren, leiteten Barron und Smith /5.44/ für $T = 300 \text{ K}$ den theoretischen Wert $\langle u^2 \rangle = 0,0048 \text{ \AA}^2$ her. Im Rahmen des Debye-Modells ergibt sich mit $\theta_D = 450 \text{ K}$ aus Gl. (4.5) $\langle u^2 \rangle = 0,0038 \text{ \AA}^2$. Der Unterschied zwischen gitterdynamisch berechnetem und durch Beugung experimentell bestimmtem Wert ist bei diesem Beispiel und auch im allgemeinen /3.1/ kleiner als

20 %. Da das Debye-Modell hohe Frequenzen im akustischen Schwingungsspektrum übergewichtet, unterschätzt es verständlicherweise die mittlere quadratische Verschiebung. Wir wollen nun den gleichen Vergleich für LaNi_5D_7 durchführen, zunächst für die Metallatome. Lartigue et al. /3.64/ geben in ihrer neuen Strukturverfeinerung für die Metallatome $B_M = 1,2(4) \text{ \AA}^2$ an, was entsprechend Gl. (3.14) - (3.16) zu $\langle u_M^2 \rangle = 0,015(5) \text{ \AA}^2$ führt. Wir finden bei der Strukturverfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren $\langle u_M^2 \rangle = 0,023(2) \text{ \AA}^2$ (Tab. 3.7), während die Strukturverfeinerung mit anisotropen Deuterium-Temperaturfaktoren $\langle u_M^2 \rangle = 0,013(2) \text{ \AA}^2$ (Tab. 3.8) ergab. Eine Berechnung aus der Debye-Temperatur $\theta_D = 327 \text{ K}$ /5.45/ ergibt jedoch nur $\langle u^2 \rangle = 0,0054 \text{ \AA}^2$. Das kristallographische $\langle u^2 \rangle$ ist deutlich größer als das spektroskopische und enthält also nicht nur dynamische, sondern auch statische Beiträge. Das ist in Einklang mit den Untersuchungen von Behr et al. /5.46/, die bei ihrer Analyse des Debye-Waller-Faktors von NbH_x ein mittleres statisches Verschiebungsquadrat von $0,01 \text{ \AA}^2$ gefunden haben. Wir wenden uns nun den mittleren Verschiebungsquadraten der Deuteriumatome zu. Lartigue et al. /3.64/ finden $B_D = 1,3(5) \text{ \AA}^2$ (was $\langle u_D^2 \rangle = 0,016 \text{ \AA}^2$ entspricht), also den gleichen Wert wie für die Metallatome. Das ist physikalisch unsinnig und zeigt, daß die Beschreibung der räumlich verschmierten D-Positionen durch Doppelplätze unzutreffend ist. Wir erhalten mit isotropen Temperaturfaktoren $\langle u_D^2 \rangle = 0,054(5) \text{ \AA}^2$ und mit anisotropen Temperaturfaktoren z.B. für den La_2Ni_4 -Oktaederplatz

$$\langle u_z^2 \rangle = 0,103 \text{ \AA}^2, \langle u_y^2 \rangle = 0,076 \text{ \AA}^2 \text{ und } \langle u_x^2 \rangle = 0,047 \text{ \AA}^2,$$

siehe Tab. 3.9. Aus den um den Faktor $\sqrt{2}$ herunterskalierten Schwingungsenergien 57, 120 und 165 meV berechnen wir nach Gl. (5.21) die mittleren quadratische Amplituden der lokalisierten Schwingungen, addieren dazu als Schätzwert für die Summe aus mittlerer quadratischer Amplitude der (akustischen) Bandschwingungen und mittlerem statischen Verschiebungsquadrat des Wirtsgitters den experimentellen Wert $\langle u_M^2 \rangle = 0,013 \text{ \AA}^2$ und erhalten

$$\langle u_1^2 \rangle = 0,052 \text{ \AA}^2, \langle u_2^2 \rangle = 0,026 \text{ \AA}^2 \text{ und } \langle u_3^2 \rangle = 0,022 \text{ \AA}^2 .$$

Die spektroskopisch bestimmten mittleren Verschiebungsquadrate weisen also eine ähnlich starke Anisotropie wie die kristallographischen auf,

allerdings sind die Absolutwerte nur etwa halb so groß. Diese Diskrepanzen sind teilweise auf Anharmonizitätseffekte zurückzuführen, zum sicherlich größeren Teil müssen sie aber als statische Verschiebungsquadrate gedeutet werden: offensichtlich ist das Gitter in unmittelbarer Umgebung der Deuterium-Atome deutlich stärker verzerrt als für die Metallatome im Mittel, und es überrascht nicht, daß diese Verzerrung anisotrop ist. Diese starken lokalen Gitterstörungen sind ganz offensichtlich die Ursache für die beobachtete große Breite der Wasserstoffschwingungsbanden.

Abschließend vergleichen wir noch das Schwingungsspektrum des "aktivierten" $\alpha\text{-LaNi}_5\text{H}_{0.36}$ (Abb. 5.6) mit dem von "frischem" $\alpha\text{-LaNi}_5\text{H}_{0.15}$ (Abb. 5.4). Die erwähnten aktivierungsinduzierten Defekte werden offensichtlich bei der Rücktransformation in die α -Phase nicht wieder abgebaut, sondern haben sich irreversibel gebildet. Für Wasserstoff wirken sie offensichtlich als Haftstellen. Das erklärt die erhöhte Wasserstofflöslichkeit in der α -Phase sowie die Abweichungen vom Sieverts-Gesetz /3.46, 3.50/. Die Wasserstoffatome wirken als lokale Sonden und geben Information über ihre unmittelbare Umgebung. Die Ähnlichkeit des Neutronenschwingungsspektrums mit dem von Wasserstoff in amorphen Metallen /1.20/ ist auffallend und führt zu dem Schluß, daß in aktiviertem LaNi_5 die kristalline Ordnung lokal stark gestört ist.

5.3 Das Wasserstoff-Potential in Metallen

Das effektive Wasserstoff-Einteilchenpotential in Metallen ist eine der ganz wichtigen Fragen der Grundlagenforschung an Metall/Wasserstoff-Systemen; seine Kenntnis ist wesentlich für das Verständnis von einer Vielzahl von Phänomenen wie Transport-Eigenschaften /1.8/, Supraleitung /5.48/ und Thermodynamik /1.9/. Experimentellen Zugang bietet die Neutronenschwingungsspektroskopie und - neuerdings - die Neutronen-Compton-Streuung. Das Forschungsinteresse konzentriert sich dabei auf Abweichungen vom harmonischen Verhalten, also von der quadratischen Form des Potentials. Wegen seiner Einfachheit und Übersichtlichkeit (kubische Symmetrie, wenige Anharmonizitätsparameter) und wegen seiner Bedeutung als Prototyp-Metall/Wasserstoff-System gehen wir zunächst kurz auf $\alpha\text{-PdH}_x$ ein, beschreiben dann Ergebnisse für $\beta\text{-Ta}_2\text{H}$ und stellen am Schluß dieses Abschnitts allerneueste und überraschende Resultate an $\beta\text{-V}_2\text{H}$ vor,

wo wir erstmalig wohldefinierte Wasserstoffschwingungsanregungen und damit ein wohldefiniertes Wasserstoff-Potential oberhalb von 1 eV gefunden haben.

5.3.1 α -PdH_x /5.47,1.17/

Wie betrachten ein Wasserstoffatom auf einem kubischen Oktaederplatz. Wenn wir kleine Abweichungen von einem harmonischen Potentialverlauf zulassen und nur die nichtverschwindenden Anharmonizitätsterme niedrigster Ordnung berücksichtigen, dann kann das Wasserstoff-Potential in der Nähe der Gleichgewichtsposition phänomenologisch beschrieben werden als

$$V(x,y,z) = c_2(x^2+y^2+z^2) + c_4(x^4+y^4+z^4) + c_{22}(x^2y^2+y^2z^2+z^2x^2) \quad . \quad (5.55)$$

In diesem Ausdruck beeinflußt der zweite Term nur die Form des Potentials, während der dritte Term auch eine Kopplung zwischen den Schwingungen in den drei Normalschwingungsrichtungen bewirkt. Wenn die Korrekturen am harmonischem Potentialverlauf genügend klein sind, können die Energieeigenwerte eines Teilchens der Masse m , das in diesem Potential schwingt, durch eine Störungsrechnung erster Ordnung am dreidimensionalen harmonischen Oszillator erhalten werden:

$$E_{nml} = \hbar\omega_0 \left(n+m+l + \frac{3}{2}\right) + \beta(n^2+n+m^2+m+l^2+l + \frac{3}{2}) + \gamma \{ (2n+1)(2m+1) + (2m+1)(2l+1) + (2l+1)(2n+1) \} \quad (5.56)$$

mit

$$\omega_0 = \sqrt{2c_2/m} \quad , \quad \beta = \frac{3\hbar^2 c_4}{4m c_2} \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{\hbar^2 c_{22}}{8m c_2} \quad ,$$

wobei n, m und l die Quantenzahlen für die Schwingungen in x, y - und z -Richtung sind. $E_{000} = \frac{3}{2} \hbar\omega_0 + \frac{3}{2} \beta + 3 \gamma$ ist der Energieeigenwert der Grundschwingung (Nullpunktsschwingung), E_{100} (E_{200}) ist der Eigenwert der ersten (zweiten) Oberschwingung (Anregung in x -Richtung) und E_{110} gehört zu einer Kombinationsschwingung (gleichzeitige Anregung in x - und y -Richtung). Die niedrigsten Energieübergänge $\varepsilon_{nml} = E_{nml} - E_{000}$ sind demnach

$$\begin{aligned}
\epsilon_{100} &= \epsilon_{010} = \epsilon_{001} = \hbar\omega_0 + 2\beta + 4\gamma \\
\epsilon_{200} &= \epsilon_{020} = \epsilon_{002} = 2\hbar\omega_0 + 6\beta + 8\gamma \\
\epsilon_{110} &= \epsilon_{011} = \epsilon_{101} = 2\hbar\omega_0 + 4\beta + 12\gamma
\end{aligned} \tag{5.57}$$

Experimentell haben Rush et al. /5.47/ Wasserstoffschwingungsbanden in $\text{PdH}_{0.005}$ bei 60 meV, 138 meV und 156 meV gefunden, siehe Abb. 5.8. Durch Vergleich mit Gl. (5.57) konnten die Parameter $\hbar\omega_0 = 50$ meV, $\beta = 9,5$ meV und $\gamma = 0$ bestimmt werden. Daß der γ -Wert verschwindet, bedeutet, daß die Kopplung zwischen den Schwingungen in verschiedene Richtungen in $\alpha\text{-PdH}_x$ vernachlässigbar ist. Ein positives β und damit ein positives c_4 in Gl. (5.55) zeigt, daß in dem von dem Experiment abgedeckten Energiebereich das Wasserstoff-Potential steiler ist, als es dem harmonischen Verlauf entspräche. Wenn man die harmonische Frequenz ω_0 und den Anharmonizitätsparameter β auf die Deuteriummasse umrechnet, kann man die Grundschiwungsanregungsenergie ϵ_{100} für $\alpha\text{-PdD}_x$ berechnen und findet zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem Experiment. Da ein einziger Anharmonizitätsparameter sowohl die Frequenz der Oberschwingung als auch den Isotopeneffekt der Grundschiwungen bestimmt, muß das Wasserstoff-Potential für beide Isotope gleich sein, d.h. es gibt keinerlei Hinweis auf unterschiedliche elektronische Kräfte.

Diese Ergebnisse haben wichtige Konsequenzen für das Verständnis der Supraleitung des Pd/H(D)-Systems. Erwiesenermaßen /5.48/ ist die ungewöhnliche Höhe der Supraleitungs-Sprungtemperaturen in diesem System ($T_c = 9$ K für $\text{PdH}_{1.0}$ und $T_c = 11$ K für $\text{PdD}_{1.0}$) die Folge einer starken Kopplung zwischen Elektronen und optischen Phononen (übrigens das erste Mal, daß eine starke Elektron-Phonon-Kopplung beobachtet wurde, bei der optische Phononen involviert sind). Als Ursache für den anomalen Isotopeneffekt bei der Sprungtemperatur können Unterschiede in der elektronischen Bandstruktur, wie sie von Miller und Satterthwaite /5.49/ vorgeschlagen worden sind, nun ausgeschlossen werden; das stimmt überein mit den Befunden von Wicke und Blaurock /5.50/, die kürzlich die magnetische Suszeptibilität von PdH_x und PdD_x oberhalb des kritischen Punktes im Konzentrationsbereich $0 \leq x \leq 0,55$ gemessen haben und eben-

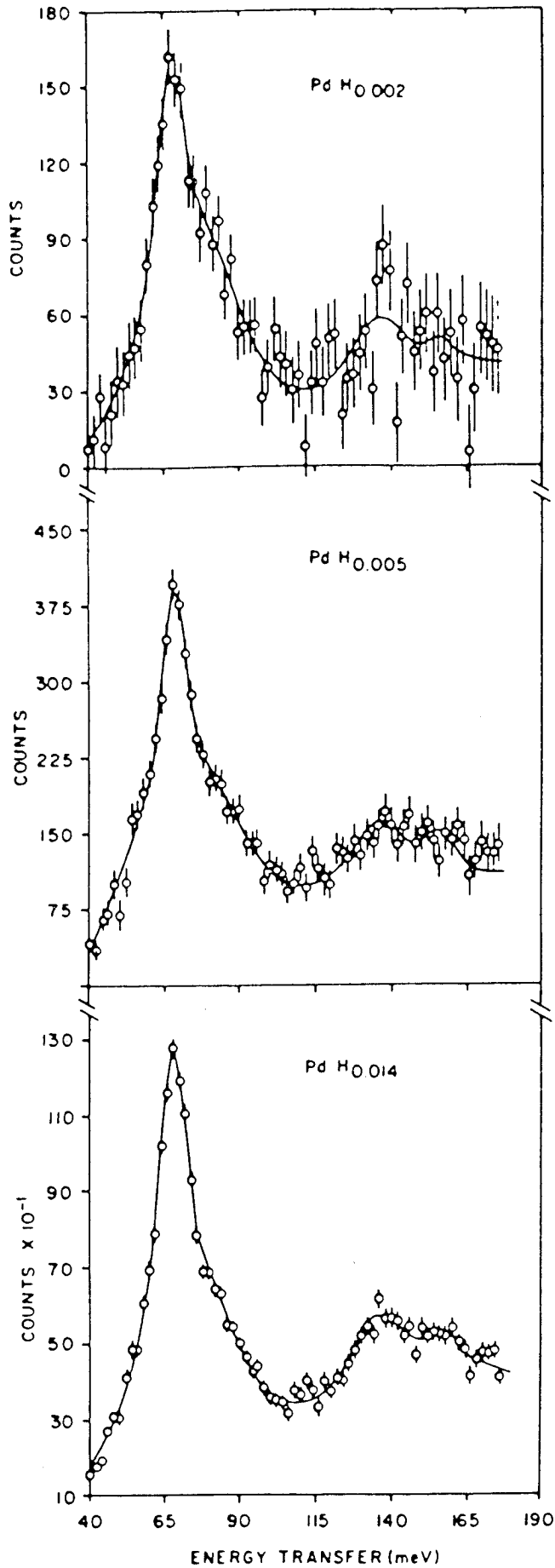


Abb. 5.8:
Schwingungsspektrum von H
in α -PdH_x bei 295 K /5.47/

falls keinerlei elektronische Unterschiede zwischen dem Pd/H- und Pd/D-System beobachtet haben. Stattdessen unterstützt das Neutronenschwingungsspektrum den Standpunkt von Ganguly /5.51, 5.52/, daß die Anharmonizität der lokalisierten Wasserstoffschwingungen die anomalen Sprungtemperaturen verursacht.

Da die Energieniveaus des anharmonischen Oszillators H in Pd sich von denen eines harmonischen Oszillators unterscheiden, unterscheidet sich natürlich auch die Vibrationszustandssumme vom harmonischen Wert. Wegen des verschwindenden Kopplungsterms in Gl. (5.56) kann sie als Produkt dreier (identischer) Zustandssummen für eindimensionale Oszillatoren berechnet werden:

$$Z = \left\{ \sum_n \exp(-\epsilon_n/k_B T) \right\}^3 \quad (5.58)$$

mit

$$\epsilon_n = \hbar \omega_0 \left(n + \frac{1}{2}\right) + \beta \left(n^2 + n + \frac{1}{2}\right) \quad (5.59)$$

Für den Schwingungsanteil der Entropie bei 400 K z.B. ergibt sich $1,25 k_B$ anstelle des harmonischen Wertes $1,37 k_B$. Die gesamte Lösungs-entropie, wie sie beispielsweise von Magerl et al. /5.53/ berechnet worden ist, vermindert sich um etwa 5 % (dieser Effekt nimmt mit abnehmen-der Temperatur zu). Für ein quantitatives mikroskopisches Verständnis thermodynamischer Eigenschaften von Metall/Wasserstoff-Systemen muß man also die genaue Form des Wasserstoff-Potentials berücksichtigen. Tatsächlich zeigen thermodynamische (p-c-T) Messungen von Lässer, daß bei Temperaturen nahe Raumtemperatur das experimentell bestimmte Verhältnis der Sieverts-Konstanten K_S^D/K_S^H etwas besser durch statistisch-thermodynamische Rechnungen reproduziert wird, wenn man die Zustandssumme nach Gl. (5.58) und (5.59) berechnet /5.54/. Vergleicht man jedoch gemessene und berechnete Entropien für ein Isotop, also z.B. für H, dann stellt man fest, daß bei höheren Temperaturen ($T \gtrsim 400$ K) das anharmonische Modell sogar schlechter als das harmonische Modell ist und daß die Diskrepanz zu den experimentellen Werten mit steigender Temperatur immer größer wird /5.55/. Bei höheren Temperaturen tragen höhere Schwingungszustände mit stärkerem Gewicht zur Zustandssumme bei, und ganz offensichtlich geht die Extrapolation des aus den ersten beiden Anregungsenergien bestimmten Wasserstoff-Potentials (entsprechend Gl. (5.56)) zu höheren Energien

hin gründlich daneben. Daraus ergibt sich unmittelbar der Wunsch nach neutronenschwingungsspektroskopischen Daten im epithermischen Bereich und damit der Wunsch nach entsprechenden Messungen an Spallationsneutronenquellen.

5.3.2 $\beta\text{-Ta}_2\text{H}$ /5.12, 5.56/

In manchen Metallhydriden, wie z.B. Palladiumhydrid /5.57/ oder Cerhydrid /5.58, 5.59/, weist die Abhängigkeit der Anregungsenergie der optischen Phononen vom Impulsübertrag $\hbar Q$, d.h. die Dispersion der optischen Phononen, auf eine kollektive Schwingung aller Wasserstoffatome im Wirtsgitter hin, also auf eine ausgeprägte Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung. In den Vb-Metallhydriden jedoch ist diese Wechselwirkung offensichtlich sehr schwach, denn die optischen Phononen sind dispersionslos /5.60, 5.61/. Daher eignen sich diese Systeme für neutronenschwingungsspektroskopische Untersuchungen besonders gut /5.62/.

Die Kristallsymmetrie der β -Phase des Ta/H-Systems ist zwar orthorhombisch /5.63/, aber im folgenden werden wir den geringen Unterschied der Gitter-

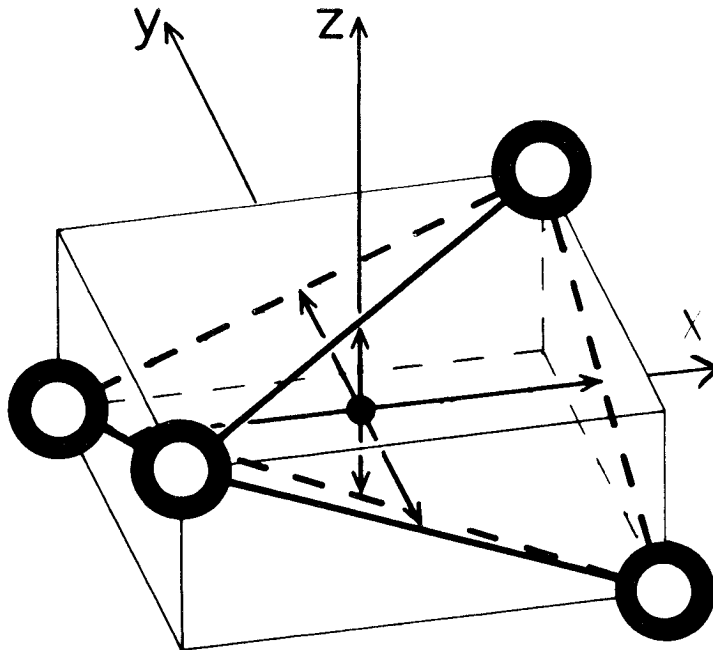


Abb. 5.9:
Wasserstoffnormalschwingungen auf einem tetragonalen Tetraederplatz

konstanten a und b vernachlässigen und die β -Phase als pseudotetragonal behandeln. Der Tetraederplatz hat dann die gleiche Punktsymmetrie $\bar{4}2m$ wie in der krz. α -Phase, siehe Abb. 5.9. Um wieder kleine Abweichungen von einem harmonischen Verlauf des Wasserstoffpotentials zu berücksichtigen, benötigt man bei einem tetragonalen Tetraederplatz natürlich mehr Potentialparameter als bei einem kubischen Oktaederplatz (Gl. (5.55)):

$$\begin{aligned}
 V(x,y,z) = & c_{xy}(x^2+y^2) + c_z z^2 \\
 & + d_{xy}(x^4+y^4) + d_z z^4 \\
 & + f x^2 y^2 + g z^2(x^2+y^2) \\
 & + e z (x^2-y^2) \quad .
 \end{aligned}
 \tag{5.60}$$

Wegen der Drehspiegelachse $\bar{4}$ sind "+x"- und "-x"- bzw. "+y"- und "-y"-Richtung äquivalent, so daß es einen linearen oder kubischen Term in x oder y nicht geben kann. Der einzige kubische Term ist daher der in Zeile 4 von Gl. (5.60); dieser Term trägt erst in Störungsrechnung zweiter Ordnung zum Energieeigenwert des (schwach) anharmonischen Oszillators bei, während die Terme in Zeile 2 und 3 von Gl. (5.60) in Störungsrechnung erster Ordnung behandelt werden können /5.64/. Analog zu Gl. (5.56) ergibt sich für die Energieeigenwerte:

$$\begin{aligned}
 E_{nm\ell} = & \hbar\omega_{xy}(n+m+1) + \hbar\omega_z(\ell + \frac{1}{2}) \\
 & + \beta_{xy}(n^2+n+m^2+m+1) + \beta_z(\ell^2+\ell + \frac{1}{2}) \\
 & + \gamma_{xy} \{ (2n+1)(2m+1) \} + \gamma_{xz} \{ (2n+1)(2\ell+1) + (2m+1)(2\ell+1) \}
 \end{aligned}
 \tag{5.61}$$

mit

$$\omega_{xy} = \sqrt{\frac{2c_{xy}}{m}} \quad ; \quad \omega_z = \sqrt{\frac{2c_z}{m}} \quad ;$$

$$\beta_{xy} = \frac{3\hbar^2 d_{xy}}{4m c_{xy}} - \frac{1}{2} \lambda'' + \frac{1}{2} \lambda' - 2\lambda \quad ; \quad \beta_z = \frac{3\hbar^2 d_z}{4m c_z} \quad ;$$

$$\gamma_{xy} = \frac{\hbar^2 f}{4m c_{xy}} + 2 \lambda ; \quad \gamma_{xz} = \frac{\hbar^2 g}{4m \sqrt{c_{xy} c_z}} - \lambda' - \lambda'' ;$$

$$\lambda = \frac{\hbar^2 e^2}{8m \sqrt{c_{xy}^3 c_z}} ; \quad \lambda' = \frac{\hbar^2 e^2}{8m c_{xy} \sqrt{2c_{xy} c_z - c_z^2}} ;$$

$$\lambda'' = \frac{\hbar^2 e^2}{8m c_{xy} \sqrt{2c_{xy} c_z + c_z^2}} .$$

Die λ -Terme sind die Beiträge aus Störungsrechnung zweiter Ordnung.

Die Anregungsenergien $\epsilon_{nm\ell} = E_{nm\ell} - E_{000}$ lassen sich leicht aus Gl. (5.61) berechnen:

$$\begin{aligned} \epsilon_{nm\ell} &= \hbar\omega_{xy} \cdot (n+m) + \hbar\omega_z \cdot \ell \\ &+ \beta_{xy} (n^2 + n + m^2 + m) + \beta_z (\ell^2 + \ell) \\ &+ \gamma_{xy} (4nm + 2n + 2m) + \gamma_{xz} (4n\ell + 4m\ell + 4\ell + 2n + 2m) . \end{aligned} \quad (5.62)$$

Wenn man die Kopplungsterme in Gl. (5.61) vernachlässigt, faktorisiert sich der dreidimensionale Oszillator wieder in drei eindimensionalen Oszillatoren.

Unser erstes Experiment zur Untersuchung der lokalen Wasserstoffschwingungen in β -Ta₂H(D) wurde am Berylliumfilter-Spektrometer des Grenobler Hochflußreaktors durchgeführt /5.12/. Die Proben mit der Zusammensetzung TaH_{0.08} und TaD_{0.14} befinden sich entsprechend dem Phasendiagramm /5.63/ bei Raumtemperatur in der α -Phase, während bei 77 K eine Phasentrennung in reines Ta (keine Wasserstofflöslichkeit in der α -Phase!) und β -Ta₂H (β -Ta₂D) erfolgt. Abbildung 5.10a gibt einen Überblick über die experimentellen Ergebnisse. Bei 77 K besteht das Spektrum von β -TaD_{0.14} aus zwei sehr schmalen Grundswingungsbanden im Intensitätsverhältnis 1:2 (entsprechend der pseudotetragonalen Punktsymmetrie). Zusätzlich erscheint die erste Oberschwingung der unteren Grundswingung bei etwa 170 meV. Wir haben die Messung bis zu einem Energieübertrag von 400 meV ausgedehnt, aber da der Untergrund am Grenobler Berylliumfilter-Spektrometer ziemlich hoch und außerdem strukturiert ist, konnten wir

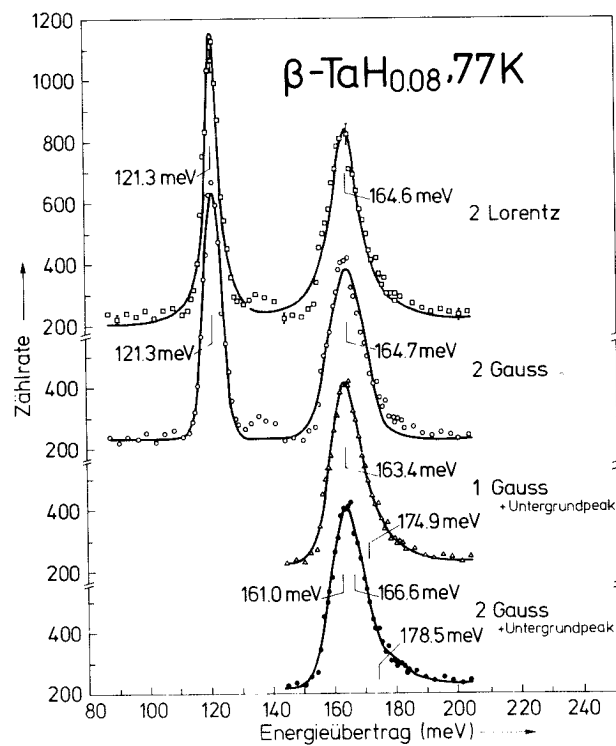
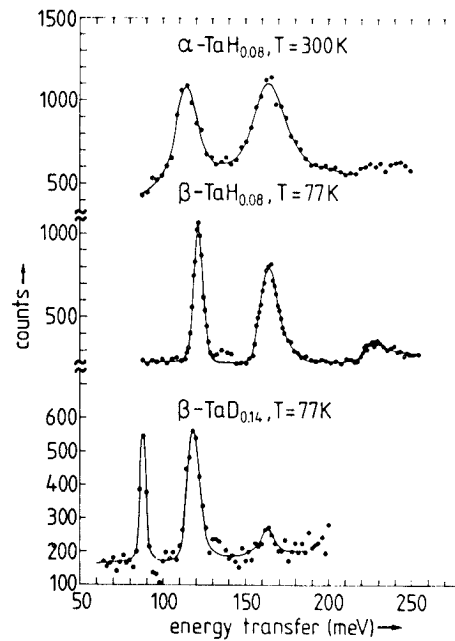


Abb. 5.10:

- a) Schwingungsspektren von H(D) in Ta im Überblick
 b) Vergleich der Fits der Grundswingungsbanden von $\beta\text{-Ta}_2\text{H}$ bei 77 K

keine weiteren Oberschwingungen sehen. Das Spektrum des entsprechenden Hydrids $\beta\text{-TaH}_{0.08}$ enthält ähnlich schmale Peaks, die um etwa den Faktor $\sqrt{2}$ zu höheren Energien verschoben sind. Bei Raumtemperatur in der α -Phase sind die Schwingungsbanden erheblich breiter und erscheinen bei etwas niedrigeren Energien als in der β -Phase. Für die α -Phase konnten wegen der Untergrundprobleme keine Oberschwingungen entdeckt werden. Abbildung 5.10b zeigt die Grundschiebungsbanden genauer. Gauß-Kurven beschreiben die Linienform signifikant besser als Lorentz-Kurven. Das liegt bei $\beta\text{-Ta-Hydrid}$ daran, daß die intrinsische Linienbreite viel geringer als die Energieauflösung des verwendeten Spektrometers ist und somit die Linienform derjenigen der Auflösungsfunktion entspricht. Interessanterweise beobachtet man auf der Hochenergieseite der beiden Peaks kleine Satelliten (optoakustische Multiphononen), die auf der gleichzeitigen Anregung der lokalisierten H-Schwingung und des akustischen (Debye-) Schwingungsspektrums der Wasserstoffatome beruhen; wegen der Schärfe der optischen Phononen kann man in diesem Fall dieses Phänomen auflösen, was bei den Neutronenschwingungsspektren intermetallischer Hydride nicht möglich ist. Weiterhin ist bemerkenswert, daß die untere Grundschiebung (das Singulett) viel schmaler ist als die obere (das Dublett) und daß dort auch die Linienform nicht genau stimmt: die Qualität des Fits wird jedoch wesentlich verbessert, wenn man dieses Dublett durch zwei Gauß-Kurven gleicher Intensität und gleicher Breite beschreibt, die - wie der Fit ergab - um 5,6 meV gegeneinander verschoben sind. Wenn man für orthorhombisches $\beta\text{-Ta-Hydrid}$ die dynamische Matrix entsprechend Gl. (5.54) unter Zugrundelegung der Röntgenbeugungsdaten von Ducastelle /5.65/ und Elektronenbeugungsdaten von Schober /5.66/ aufstellt und dann das Eigenwertproblem Gl. (5.51) löst, erhält man für die beiden oberen Grundschiebungen ein Frequenzverhältnis von 1,044, in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten $1,035 \pm 0,008$ für $\text{TaH}_{0.08}$ und $1,041 \pm 0,011$ für $\text{TaD}_{0.14}$. Inzwischen haben Ikeda et al. /5.67/ an der japanischen Spallationsquelle in Tsukuba mit ihrem Kristallanalysator-Spektrometer (siehe Kap. 2, Abb. 2.2c), das eine bessere Energieauflösung hat, anstelle des Dubletts zwei getrennte Peaks im Abstand von 6 meV beobachten können.

Die Oberschwingungen von $\beta\text{-TaH}_{0.08}$ und $\beta\text{-TaD}_{0.014}$ (Abb. 5.11) erscheinen bei deutlich niedrigeren Energien als dem Doppelten der jeweiligen Grundschiebung. Entsprechend Gl. (5.61) läßt sich aus den experimentellen

Anregungsenergien, die in Tab. 5.2 zusammengestellt sind, unter Vernachlässigung der Kopplungsterme (γ_{xy}, γ_{xz}) der Wert des Anharmonizitätsparameters β_z für das Hydrid zu $\beta_z^H = -7,8 \pm 0,6$ und der des Deuterids zu $2 \beta_z^D = -8,8 \pm 1,7$ meV bestimmen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmen diese Werte überein; der "Mittelwert" ist $\beta_z^H = -8,3$ meV. Der negative Anharmonizitätsparameter β_z bedeutet laut Gl. (5.61), daß auch der Potentialparameter d_z negativ ist, d.h. das Wasserstoffpotential in z-Richtung flacht zu höheren Energien hin gegenüber dem harmonischen Verlauf ab. Aus ω_O^H und ω_O^D sowie β_z^H und β_z^D berechnet sich ein Isotopenverhältnis für die Grundschrwingungen von $1,36 \pm 0,01$, das mit dem experimentellen Wert $\omega_z^H/\omega_z^D = 1,37 \pm 0,01$ sehr gut übereinstimmt. Daraus, daß man sowohl die Frequenzverschiebung der Oberschwingung als auch das Isotopenverhältnis der Grundschrwingung mit einem einzigen Anharmonizitätsparameter beschreiben kann, folgt, daß das Wasserstoffpotential für die beiden Isotope H und D im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich ist. Für die Schwingungen in x,y-Richtung ergibt sich als Isotopenverhältnis der Grundschrwingung $\hbar\omega^H/\hbar\omega^D = 1,385 \pm 0,01$, d.h. in diesen Richtungen scheint das Potential etwa den gleichen Grad an Anharmonizität aufzuweisen wie in der z-Richtung.

In einem späteren Experiment wurde diese Messung am Kristallanalysator-Spektrometer der Spallationsneutronenquelle in Los Alamos zu höheren Energien hin ausgedehnt /5.56/. Abbildung 5.12 zeigt das Neutronenschwingungsspektrum von TaH_{0.46} zwischen 200 und 380 meV, aufgenommen bei 10 K. In diesem Energiebereich beobachteten wir mindestens fünf Oberschwingungs- bzw. Kombinationsschwingungsbanden. Oberhalb von 380 meV konnten keine Schwingungsbanden mehr nachgewiesen werden. Das Spektrum wurde mit einer Überlagerung von fünf Gauß-Kurven gefittet, um die Anregungsenergien zu bestimmen, die in Tab. 5.2 aufgeführt sind. Eine eindeutige Zuordnung der höherenergetischen Schwingungsbanden zu bestimmten Anregungen ist bisher nicht gelungen, deshalb führen wir in Tab. 5.2 zwei alternative Indizierungen auf.

Wenn wir ein Potential der Form Gl. (5.60) zugrundelegen (dreidimensionaler anharmonischer Oszillator mit Richtungskopplung), dann lassen sich durch geeignete Kombination von Anregungsenergien $\epsilon_{nm\ell}$ gemäß Gl. (5.62) einige Anharmonizitäts- bzw. Potentialparameter bestimmen. Aus

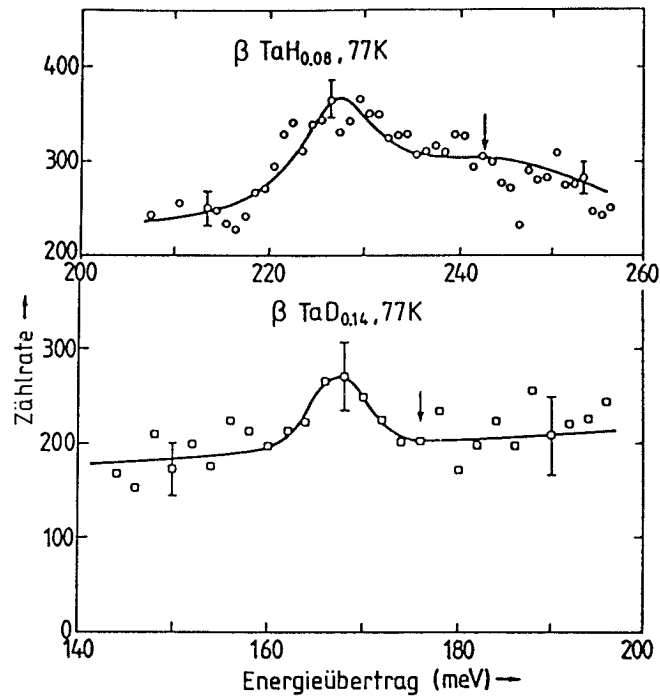


Abb. 5.11:
Oberschwingungsbanden von $\beta\text{-Ta}_2\text{H}$ und $\beta\text{-Ta}_2\text{D}$, beide 77 K

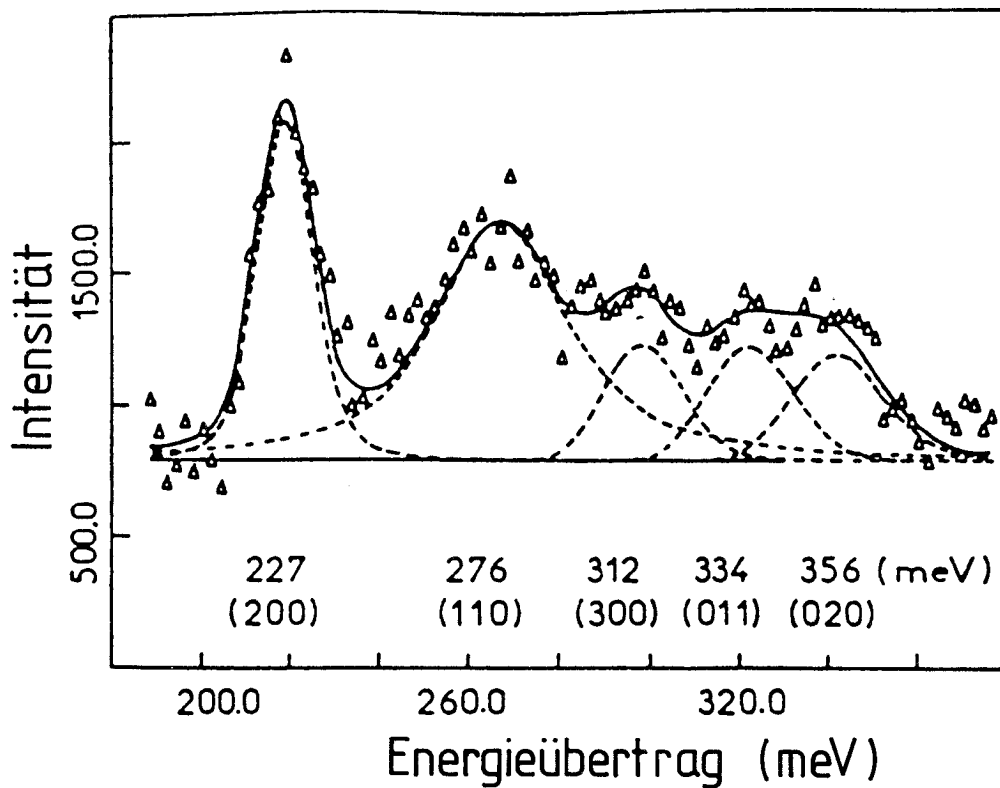


Abb. 5.12:
Wasserstoffschwingungsanregungen in Ta_2H oberhalb von 200 meV
(Probentemperatur 10 K)

Tabelle 5.2:

Anregungsenergien (in meV) und mögliche Indizierungen der lokalisierten Wasserstoffschwingungen in β -Ta₂H(D)

	Grundschwingungen			Ober- und Kombinationsschwingungen					
Experiment an Ta ₂ H an Ta ₂ D	121,3	161,0	166,6	227	276	295(?)	312	334	356
	88,4	116,4	120,4	168					
Indizierung	ϵ_{001}	ϵ_{100}	ϵ_{010}	ϵ_{002}	ϵ_{101} & ϵ_{011}	-	ϵ_{003}	ϵ_{011}	ϵ_{200} & ϵ_{020}
		$\left. \begin{array}{c} \epsilon_{100} \\ \epsilon_{010} \end{array} \right\} \begin{array}{c} (163,4) \\ b) \end{array}$							
anharmonisches Modell ^{a)}	121,3			227	(276)	-	317		b)
	90,8			173,8					
alternative Indizierung	ϵ_{001}	ϵ_{100}	ϵ_{010}	ϵ_{002}	ϵ_{101} & ϵ_{011}	ϵ_{200}	ϵ_{110}	ϵ_{020}	ϵ_{003}

Anmerkungen: a) Anharmonisches Modell beschreibt mit drei Parametern sechs Anregungsenergien (H und D) der z-Schwingung; auf eine Optimierung der Parameter wurde verzichtet.

b) Indizierung führt hier zum Widerspruch: Isotopeneffekt zeigt negatives β_{xy} an, Oberschwingung zeigt positives β_{xy} an.

$$\epsilon_{002} - 2 \epsilon_{001} = 2 \beta_z \quad (5.63)$$

folgt wieder, wie bei der einfachen Behandlung ohne Kopplung, $\beta_z^H = -7,8 \text{ meV}$ (und $2 \beta_z^D = -8,8 \text{ meV}$, also als "Mittelwert" $\beta_z^H = -8,3 \text{ meV}$). Mit

$$\epsilon_{001}^H = \hbar\omega_z^H + 2 \beta_z^H + 4 \gamma_{xz}^H \quad (5.64)$$

ergibt sich dann $\hbar\omega_z^H + 4 \gamma_{xz}^H = 136,9 \text{ meV}$. Um diese Summe aufzutrennen, kann man die Beziehung

$$\epsilon_{101}^H - \frac{1}{2} (\epsilon_{100}^H + \epsilon_{010}^H) - \epsilon_{001}^H = 4 \gamma_{xz}^H \quad (5.65)$$

ausnutzen und erhält $4 \gamma_{xz}^H = -8,7 \text{ meV}$ und damit $\hbar\omega_z^H = 145,6 \text{ meV}$. Mit diesen drei Anharmonizitätsparametern, ermittelt aus den Eingabedaten ϵ_{001}^H , ϵ_{002}^H und ϵ_{101}^H , kann man die Deuteriumanregungen ϵ_{001}^D und ϵ_{002}^D reproduzieren sowie die Vorhersage $\epsilon_{003}^H = 317 \text{ meV}$ machen. Das liegt sehr nahe an dem experimentellen Wert 312 meV und somit ließe sich diese Anregung als ϵ_{003}^H indizieren. Die beobachteten Anregungen in z-Richtung beschreibt dieses Modell konsistent (natürlich kann man nun die drei Anharmonizitätsparameter so anpassen, daß die sechs z-Schwingungsanregungen möglichst gut beschrieben werden). Bei dieser Indizierung sind die Schwingungsbanden bei 334 meV und bei 356 meV dann Kombinations- bzw. Oberschwingungen in xy-Richtung; sie treten bei deutlich mehr als dem Doppelten der Grundschiwingung auf. Damit wäre das Potential in diesen Richtungen steiler als harmonisch. Solch ein Phänomen haben kürzlich Ho et al. /5.68/ für $\beta\text{-NbH}$ aufgrund von Bandstrukturberechnungen vorausgesagt. Mit Hilfe einer Pseudopotential-Näherung im Rahmen eines lokalen Dichte-Funktional-Formalismus wurde ab initio die Gesamtenergie für H auf seinem Gleichgewichtsplatz berechnet. Dann wurde das H-Atom sukzessive längs der x-Achse bzw. längs der z-Achse verschoben ("eingefrorenes Phonon") und jedesmal wieder die Gesamtenergie berechnet. Die Abhängigkeit der Gesamtenergie von der H-Auslenkung gibt genau das effektive Einteilchen-Potential wieder. Die o.g. Indizierung ist also mit diesem theoretischen Ergebnis in Einklang. Allerdings führt sie bezüglich der xy-Schwingung zu einem inneren Widerspruch, denn vom Isotopeneffekt her müßte das Potential gegenüber dem harmonischen Verlauf abflachen. Daher geben wir in Tabelle 5.2 eine alternative Indizierung an, bei der qualitativ das Potential in allen Richtungen am

Potentialboden flacher als erwartet verlaufen würde und bei höheren Energien dann recht steil wird.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Modell des dreidimensionalen anharmonischen Oszillators mit Kopplungstermen (Gl. (5.61)) im Vergleich zu dem einfachen eindimensionalen anharmonischen Oszillatormodell zu keinem (qualitativ) tieferen Verständnis geführt hat; quantitativ bedeutet es zwar eine gewisse Verbesserung, die aber mit einer Vielzahl von Parametern erkaufte werden muß, von denen nur wenige experimentell bestimmbar sind. Die störungstheoretische Behandlung der Anharmonizität hat beim β -Ta₂H (bisher) nicht zu einer selbstkonsistenten Beschreibung des Wasserstoffpotentials geführt. Offensichtlich stellt - wie beim Palladium - eine Polynomentwicklung des Potentials mit Bestimmung der Anharmonizitätsparameter aus den ersten Oberschwingungen und Extrapolation zu höheren Energien wohl keine adäquate Behandlung dar. Experimentell ist ein Hauptproblem die Zuordnung der höheren Anregungen: beim β -Ta₂H treten schon bei den Anregungen 2. Ordnung ernste Schwierigkeiten auf, ab der dritten Ordnung wird das Spektrum derart komplex sein, daß eine Analyse solcher Daten aussichtslos ist. Für weitere derartige Neutronenstreuexperimente ergibt sich als Folgerung die Forderung, daß die Schwingungsbanden irgendwie markiert werden müssen. Dazu bieten sich zwei Möglichkeiten an: erstens sollte man die Spektren bei verschiedenen Impulsüberträgen aufnehmen, denn dann kann man die Q-Abhängigkeit der Intensität (siehe Abb. 5.2) ausnutzen und markiert gewissermaßen auf diese Weise bei bestimmten Q-Werten bestimmte Anregungen. Solche Messungen sind nicht möglich am Berylliumfilter-Spektrometer und seinen Varianten (Beryllium/Berylliumoxid-Filterdifferenz-Spektrometer und Kristall-Analysator-Spektrometer, siehe Kap. 2), sondern nur mithilfe von Hochenergieflugzeitspektrometern. Die zweite Markierungsmöglichkeit liegt in der auf S. 126 erwähnten Richtungsabhängigkeit der Intensität. Wenn der Q-Vektor genau in eine Normalschwingungsrichtung zeigt, tritt nur diese Schwingung im Spektrum auf und die anderen nicht. Das erlaubt dann eine eindeutige Zuordnung. Von beiden Markierungsmöglichkeiten hat bei der Neutronenschwingungsspektroskopie an Metallhydriden bisher niemand Gebrauch gemacht, denn die erforderlichen epithermischen Flugzeitspektrometer gibt es erst seit ganz kurzem, und die erforderlichen Eindomänen-Einkristalle gibt es bisher nicht. Im nächsten Abschnitt wird über das erste derartige Experiment berichtet.

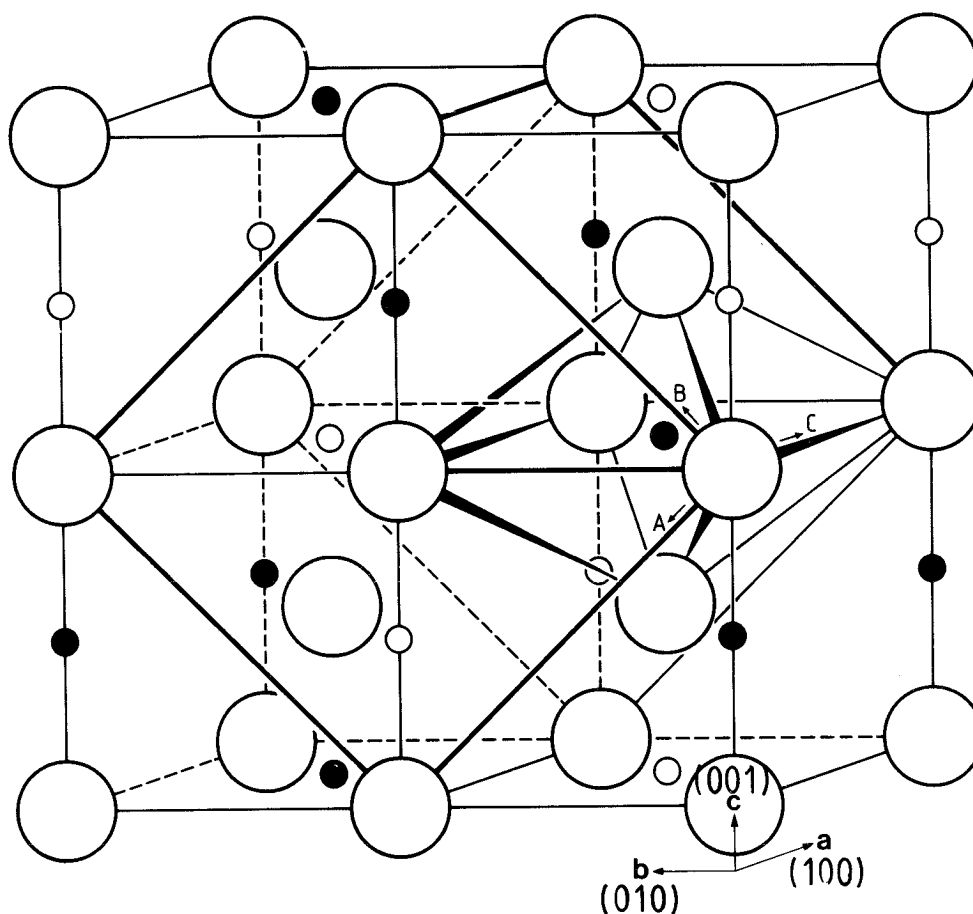


Abb. 5.13:

Elementarzelle der monoklinen β -V₂H-Phase mit den Gitterkonstanten A, B und C in Relation zu vier Elementarzellen des krz-Vanadium-Wirtsmetalls mit den Gitterkonstanten a, b und c; die pseudotetragonale Achsen des Oktaederzwischengitterplatzes sind in runden Klammern angegeben (aus zeichentechnischen Gründen ist der monokline Winkel $\gamma = 94,6^\circ$ als rechter Winkel dargestellt).

5.3.3 β -V₂H /1.21/

β -V₂H ist eine monokline Hydridphase, in der die Wasserstoffatome Oktaederplätze mit einer nahezu tetragonalen Punktsymmetrie besetzen, siehe Abb. 5.13; β -V₂D hat dieselbe Struktur /5.63/. Für die Probenorientierung und -charakterisierung wurden Neutronenbeugungsaufnahmen am Dreiachsenspektrometer SV4 in Jülich durchgeführt; konzeptionell muß man dabei im reziproken Gitter operieren und deshalb verwenden wir dafür die monokline Indizierung $[hkl]$ in eckigen Klammern. Bei der Diskussion der Neutronenschwingungsspektren dagegen wollen wir die Wasserstoffschwingungsrichtung im direkten Raum mit der Richtung des Q-Vektors vergleichen; dabei ist die pseudotetragonale Achsenbezeichnung $(hk\ell)$ in runden Klammern viel übersichtlicher, siehe Abb. 5.13.

Schon vor längerem haben wir mit dem Berylliumfilter-Spektrometer am Hochflußreaktor in Grenoble die Neutronenschwingungsspektren von pulverförmigem β -V₂H und β -V₂D aufgenommen, die in Abb. 5.14 gezeigt sind. Trotz großer Anstrengungen war es uns nicht gelungen, diese Spektren zu deuten. Die breite Bande bei 55 meV in β -V₂H ist wohl zwei fast entarteten Grundschrwingungen* zuzuordnen, aber was ist die dritte Grundschrwingung: der Peak bei 130 oder der bei 230 meV? Und wie kann man die anderen Maxima verstehen? Diese Interpretationsschwierigkeiten waren Anlaß für uns, β -V₂H noch einmal an einer Spallationsquelle zu vermessen.

Ausgangsmaterial der Probenpräparation für die Messung an der Spallationsquelle war ein Vanadium-Einkristall (Durchmesser 1/2 Zoll), dessen Zylinderachse eine kubische 110-Achse war. Der Kristall wurde mit Hilfe von Funkenerosion so orientiert in 75 mm lange und 1 mm dicke Scheiben geschnitten, daß die Normale auf der Scheibenfläche eine kubische 100-Achse ist. Jeweils zwei dieser Scheiben als eine Charge haben wir dann in unserer gasvolumetrischen Apparatur mit Wasserstoff beladen: dazu wurden diese Scheiben in einem Vakuum von besser als 10^{-7} mbar auf 650 °C erhitzt und dann bei dieser Temperatur von einem Eichvolumen aus mit einer bestimmten Menge H₂-Gas beaufschlagt, die die

* Der Begriff "Grundschrwingung" bezeichnet in dieser Arbeit - wie im allgemeinen Sprachgebrauch - sowohl den untersten Schwingungszustand als auch die unterste Schwingungsanregung.

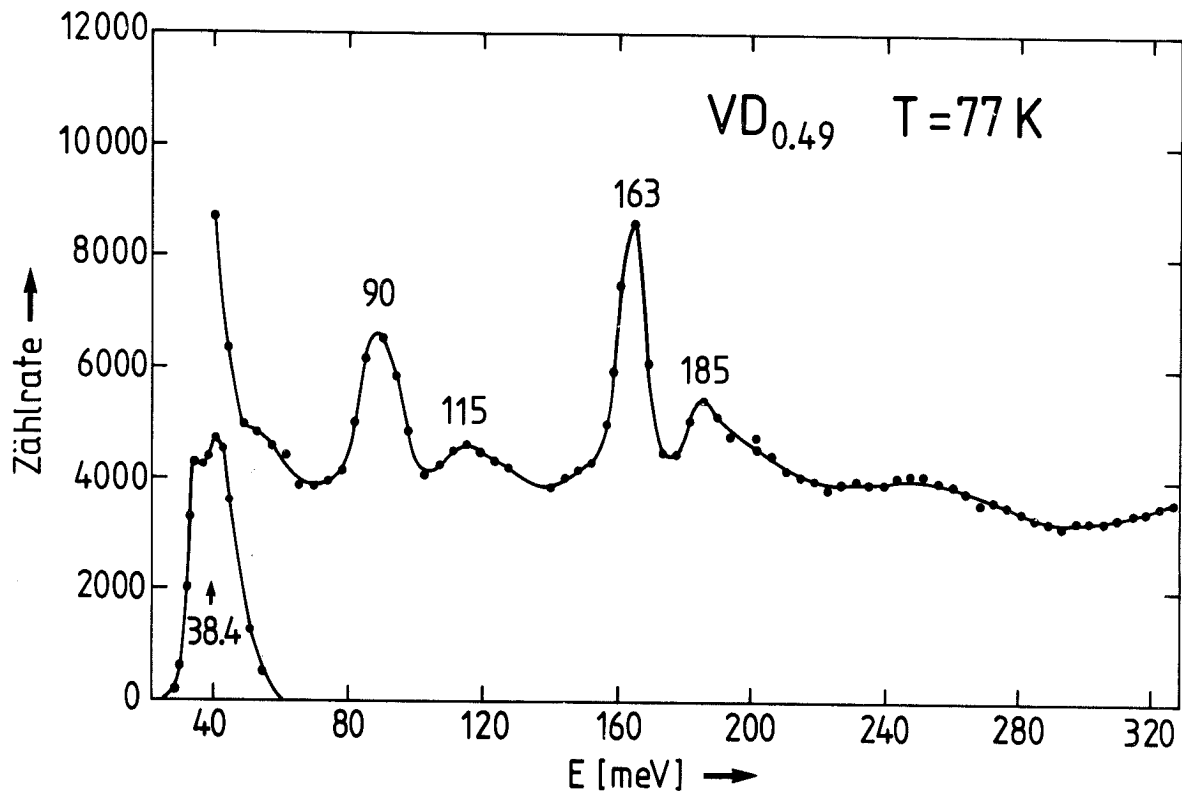
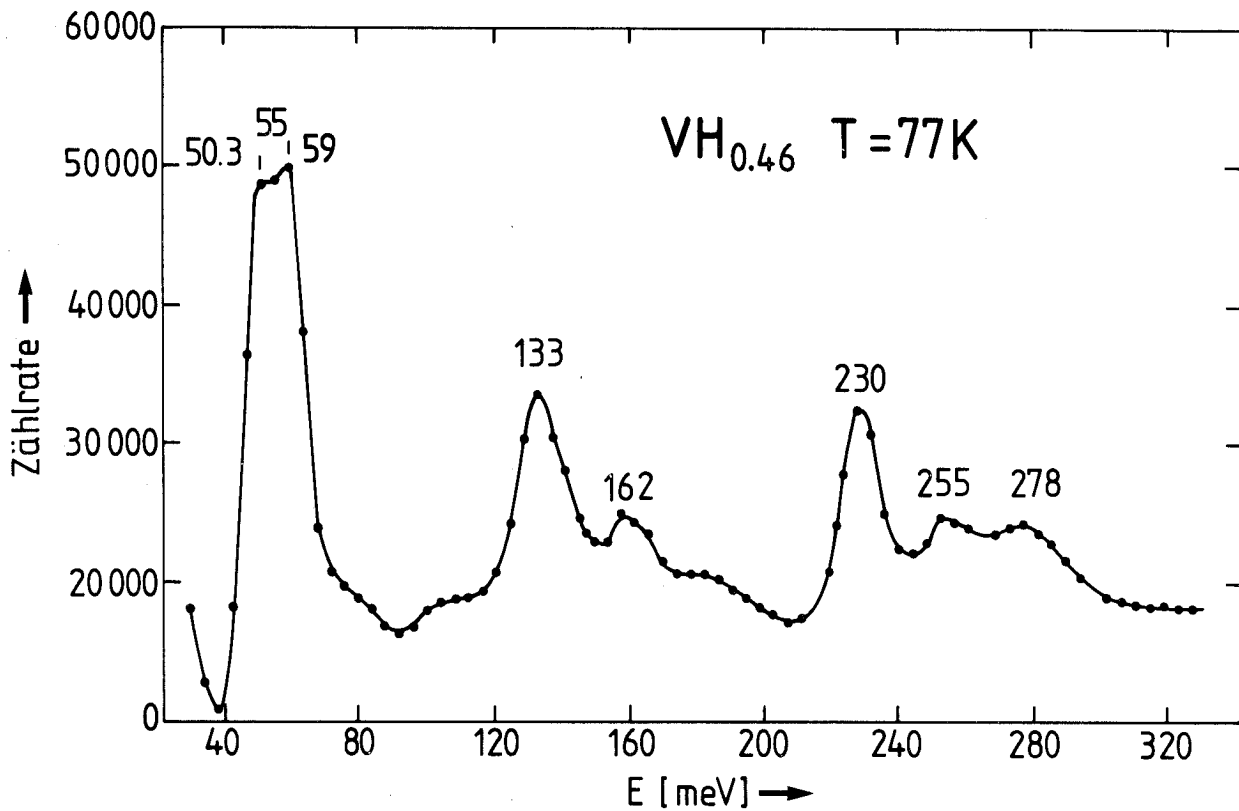


Abb. 5.14:

- a) Schwingungsspektrum von $\beta\text{-V}_{0.46}\text{H}$ bei 80 K,
- b) Schwingungsspektrum von $\beta\text{-V}_{0.49}\text{D}$ bei 80 K;

beide Spektren wurden an pulverförmigen Proben mit dem Berylliumfilter-Spektrometer am Grenobler Höchstflußreaktor aufgenommen.

Summe aus der für V_2H stöchiometrisch erforderlich H_2 -Menge und einer in Vorversuchen empirisch ermittelten Zusatzmenge ist. Anschließend wurde die Probe sehr langsam mit einer Rate von $10\text{ }^\circ\text{C/h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Probe befindet sich dabei etwa bis $200\text{ }^\circ\text{C}$ im Gleichgewicht mit dem H_2 -Gas, danach läßt die Oberfläche (trotz Verwendung hochreinen Wasserstoffs aus einer TiFe-Wasserstoffspeicherflasche und trotz sehr guter Hochvakuumbedingungen) wegen Oxidbildung keinen Wasserstoff mehr durch. Der nicht aufgenommene Wasserstoff stellt die beim Wasserstoffgaseinlaß zu berücksichtigende Wasserstoffzusatzmenge dar.

Bei der Hydrierung von hohen Temperaturen aus entsteht zunächst die krz. α' -Phase. Beim Übergang in die monokline β -Phase bilden sich die drei möglichen Hydriddomänen aus, deren Orientierung relativ zu den kristallographischen Achsen der verwendeten Vanadiumscheiben in Abb. 5.15 gezeigt ist: die monokline c-Achse kann parallel zur kubischen a-, b- oder c-Achse verlaufen. Ohne besondere Maßnahmen erwartet man Domänengrößen von etwa $100\text{ }\mu\text{m}$ /5.63/. Eindomänen-Einkristalle sollten sich nur ausbilden, wenn man bei der Wasserstoffaufnahme durch Anlegen einer Zugspannung eine Richtung auszeichnet. Mit dieser aufwendigen Methode ist es in Japan gelungen, winzige β - V_2H -Eindomänenkristallstifte mit einem Volumen von etwa 10 mm^3 zu präparieren /5.69/. Deren Größe ist jedoch für inelastische Neutronenstreuung völlig unzureichend. Durch die extrem niedrige Abkühlrate und offensichtlich begünstigt durch die Form der Kristallscheiben (eine lange Kristalldimension im natürlichen Temperaturgradienten des Ofens, senkrecht dazu eine sehr kurze Kristalldimension) haben sich bei unserer Präparation jedoch millimeter- bis zentimetergroße Eindomänen-Bereiche gebildet, die mit bloßem Auge an der unterschiedlichen Lichtreflexion zu erkennen sind. Abbildung 5.16 zeigt neutronentopographische Aufnahmen von c-Domänen (Domänenbezeichnung nach Abb. 5.15); dabei wurde die Bragg-Streuintensität des (100)-Überstruktureflexes zur Filmbelichtung benutzt. Die größte Domäne hatte eine Fläche von etwa 3 cm^2 . Die anderen Bereiche dieser Einkristallscheibe wurden mit Cadmium (für die Neutronenbeugung) bzw. mit Bornitrid (für die Schwingungsspektroskopie mit epithermischen Neutronen) abgedeckt. Die Neutronenbeugungsaufnahmen in Abb. 5.17 beweisen den einkristallinen Charakter dieser Probe; zum Vergleich sind Pulveraufnahmen von Asano et al. /5.71/ hinzugefügt. V_2H ist für Neutronenbeugung denkbar ungeeignet, denn sowohl V als auch H streuen

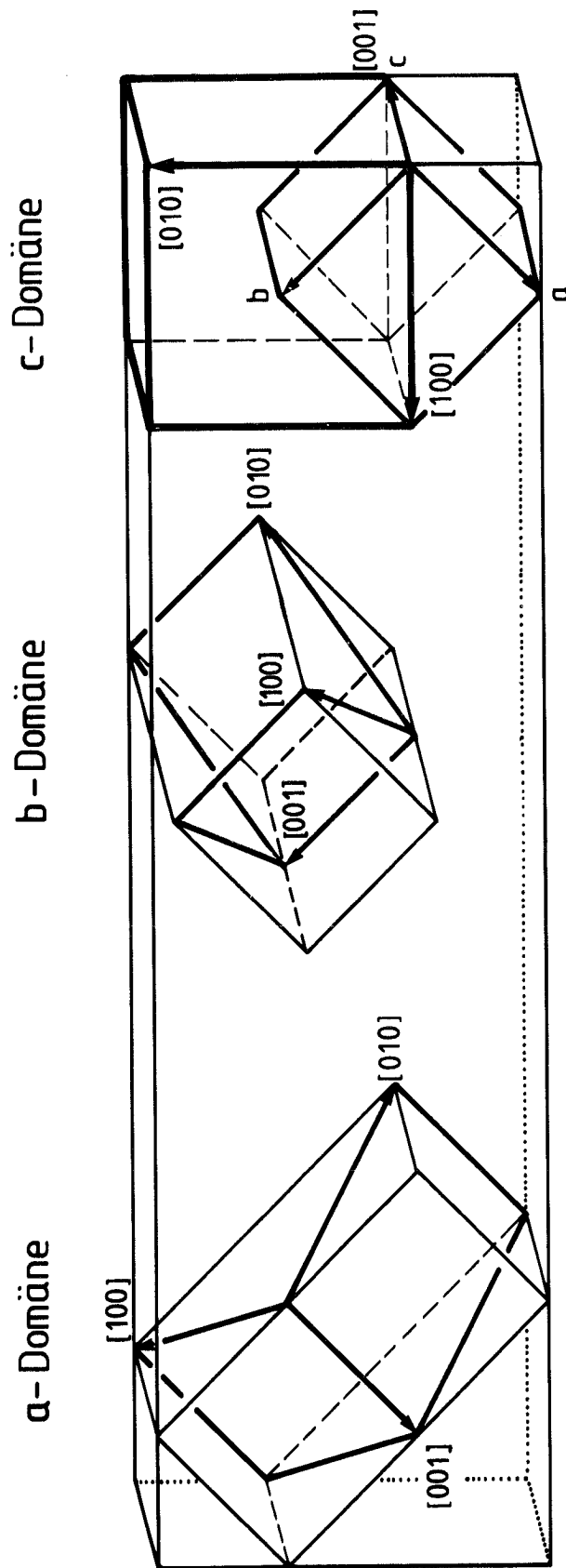


Abb. 5.15:

Die drei $8\text{-V}_2\text{H}$ -Domänen, deren ausgezeichnete Achse sich parallel entweder zur kubischen a -, b - oder c -Achse ausbildet, in einer Vanadium-Einkristall-Scheibe mit der experimentell realisierten Orientierung der kubischen Achsen

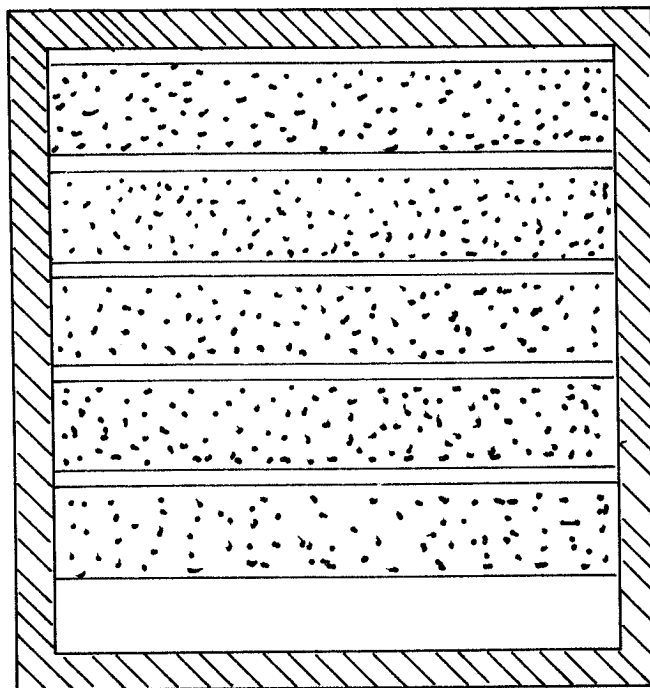


Abb. 5.16:
 a) Anordnung der V_2H -Scheiben auf dem Probenhalter,
 b) neutronentopographische Aufnahme der c-Domänen

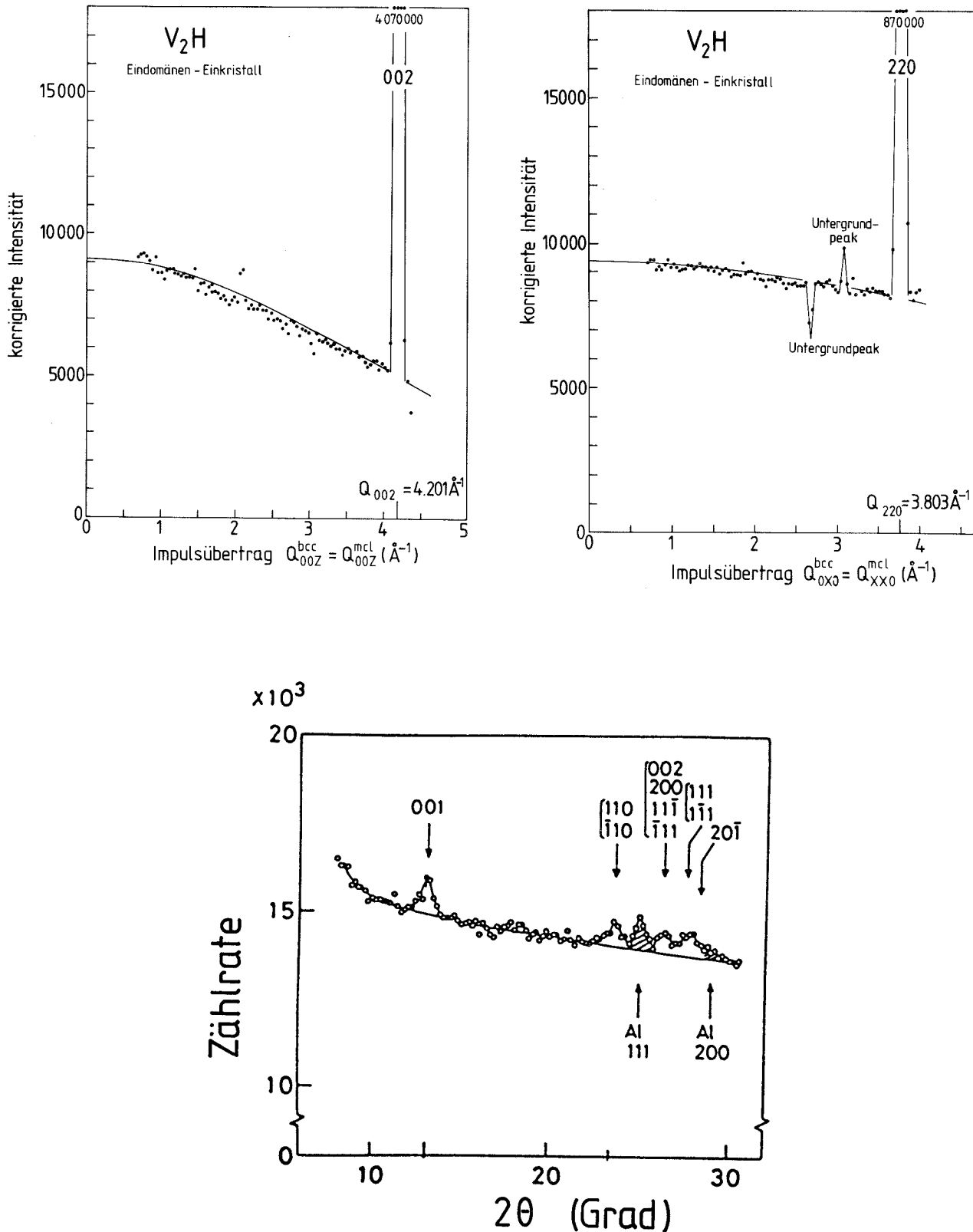


Abb. 5.17:

- Neutronendiffraktogramm des V_2H -Eindomänen-Einkristalls, aufgenommen längs $[001]$
- Neutronendiffraktogramm des V_2H -Eindomänen-Einkristalls, aufgenommen längs $[xx0]$
- Neutronenpulverdiffraktogramm an V_2H von Asano et al. /5.71/.

sehr stark und fast ausschließlich inkohärent; bei Pulveraufnahmen sind Bragg-Reflexe daher auf dem sehr hohen inkohärenten Untergrund kaum zu erkennen. Wenn aber beim Einkristall die gesamte kohärente Streuung punktförmig konzentriert ist, gibt es doch starke Bragg-Reflexe. An diesem Eindomänen-Einkristall wurde die Richtungsabhängigkeit der Schwingungsspektren untersucht und inelastische Neutronenstreuung mit 1,6 eV-Neutroneneinfallsenergie durchgeführt (Neutronenschwingungsspektroskopie und Neutronen-Compton-Streuung); ansonsten wurden aus Intensitätsgründen acht Einkristallscheiben (Multidomänen-Einkristalle) auf einem Probenhalter übereinander angeordnet (Gesamtprobenfläche $75 \cdot 100 \text{ mm}^2$).

Das Neutronenstreuexperiment fand im Oktober 1985 an der Spallationsneutronenquelle IPNS ("Intense Pulsed Neutron Source") des Argonne National-Labors statt. Es wurden die Flugzeitspektrometer HRMECS ("High Resolution Medium Energy Chopper Spectrometer") und LRMECS ("Low Resolution Medium Energy Chopper Spectrometer") benutzt, siehe Kap. 2.3.2. Die Einfallsenergien an HRMECS waren 317, 494, 743 und 975 meV, die Neutronendetektoren waren im Winkelbereich $-14^\circ \leq 2\theta \leq 20^\circ$ und bei vier Winkeln zwischen 86° und 136° aufgestellt. (Bedauerlicherweise fehlt aus finanziellen Gründen bei HRMECS der Winkelbereich zwischen 20° und 86° !). Die Einfallsenergien an LRMECS waren 110 und 1600 meV, die Neutronendetektoren deckten den Winkelbereich zwischen -6° und $+90^\circ$ ab.

Abbildung 5.18 gibt einen Überblick über die spektroskopischen Ergebnisse. Das Spektrum mit der Einfallsenergie $E_i = 0,5 \text{ eV}$ wurde mit den Viel-domänen-Einkristallen aufgenommen, während das eingeschobene Spektrum mit $E_i = 1,6 \text{ eV}$ vom Eindomänen-Einkristall stammt. Auffällig ist die regelmäßige Wiederkehr von Doppelmaxima, die wir als Oberschwingungen zu den (in diesem Spektrum nicht aufgelösten) zwei Grundschwingungsbanden um 55 meV deuten müssen. Der scharfe Peak bei 223 meV ist ganz offensichtlich die dritte Grundschwingungsbande.

Wir betrachten zunächst die Grundschwingungen. Abbildung 5.19 zeigt die Richtungsabhängigkeit der Schwingungsspektren, aufgenommen mit dem Einkristall, zusammen mit der Streugeometrie. Man beobachtet nur einen Peak, wenn der Streuvektor $\underline{Q}$ parallel zur pseudotetragonalen (010)-Achse ist (Abb. 5.19a), aber zwei Peaks, wenn $\underline{Q}$ parallel

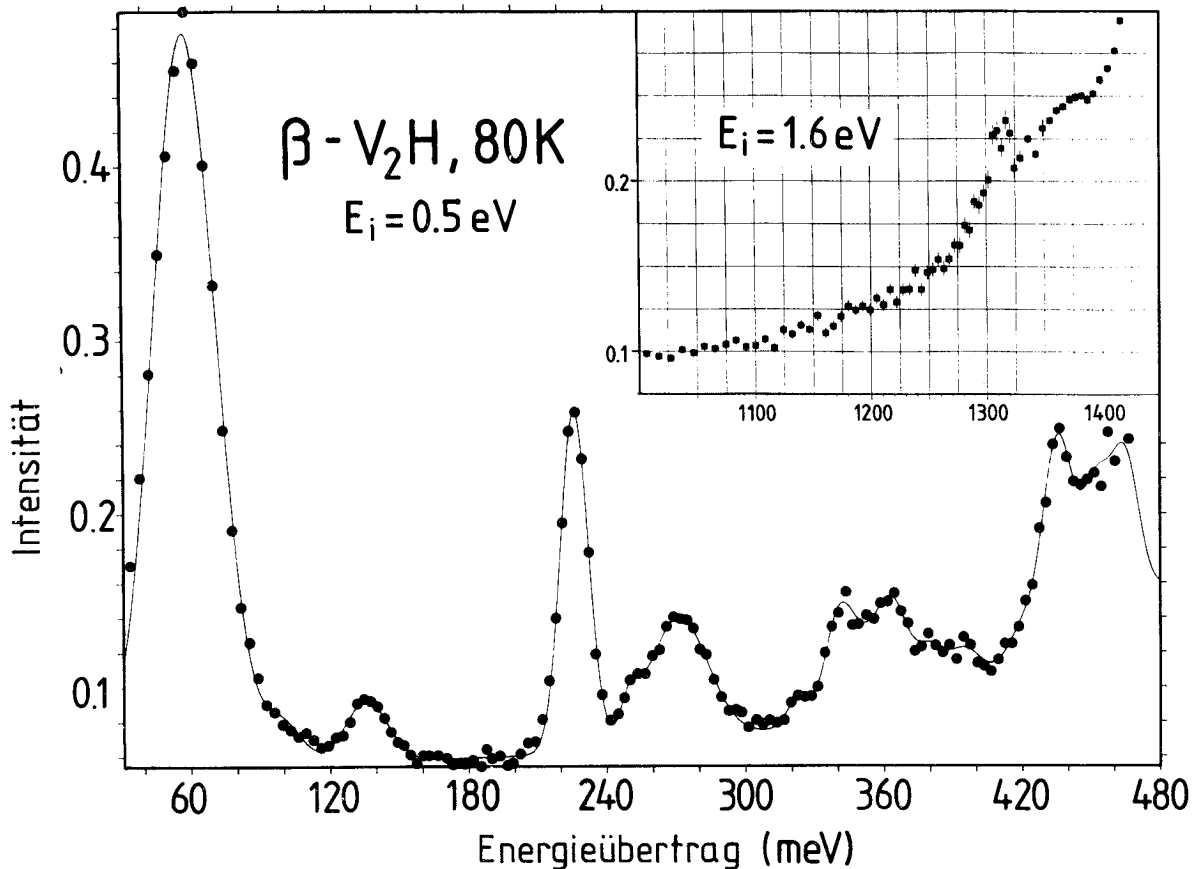


Abb. 5.18:

Neutronenschwingungsspektrum von $\beta\text{-V}_2\text{H}$;
 das eingeschobene Spektrum wurde am Eindomänen-Einkristall
 unter einem Streuwinkel von $2\theta = 14,7^\circ$ aufgenommen.

($1\bar{1}0$) ist (Abb. 5.19b); da eine Schwingung nicht angeregt wird und es dementsprechend auch keine inelastische Streuintensität gibt, wenn $\underline{Q}$ senkrecht auf der Schwingungsrichtung steht (siehe S.126), schließen wir aus diesem Befund, daß die beiden Normalschwingungsmoden in der x,y-Ebene in die pseudotetragonalen (100)- und (010)-Richtungen gerichtet sind. Wenn man Abb. 5.19c und 5.19d vergleicht, wo $\underline{Q}$ einmal parallel und einmal senkrecht auf (001) steht, finden wir, daß die Anregung bei 223 meV zu einer Schwingung in (001)-Richtung gehört; daher handelt es sich bei dieser Schwingung nicht um eine Oberschwingung zu den zwei Peaks bei 50 und 60 meV, sondern um die dritte Grundschiwingung.

Das wird bestätigt durch eine Messung des Phonon-Formfaktors, siehe Abb. 5.20; wenn es sich bei der 223 meV-Anregung um eine Anregung erster Ordnung (Grundschiwingung) handelt, muß für die Intensität gelten (siehe Gl. (5.17)):

$$I = A_1 \cdot Q^2 \cdot e^{-\langle u^2 \rangle Q^2} \quad (5.66)$$

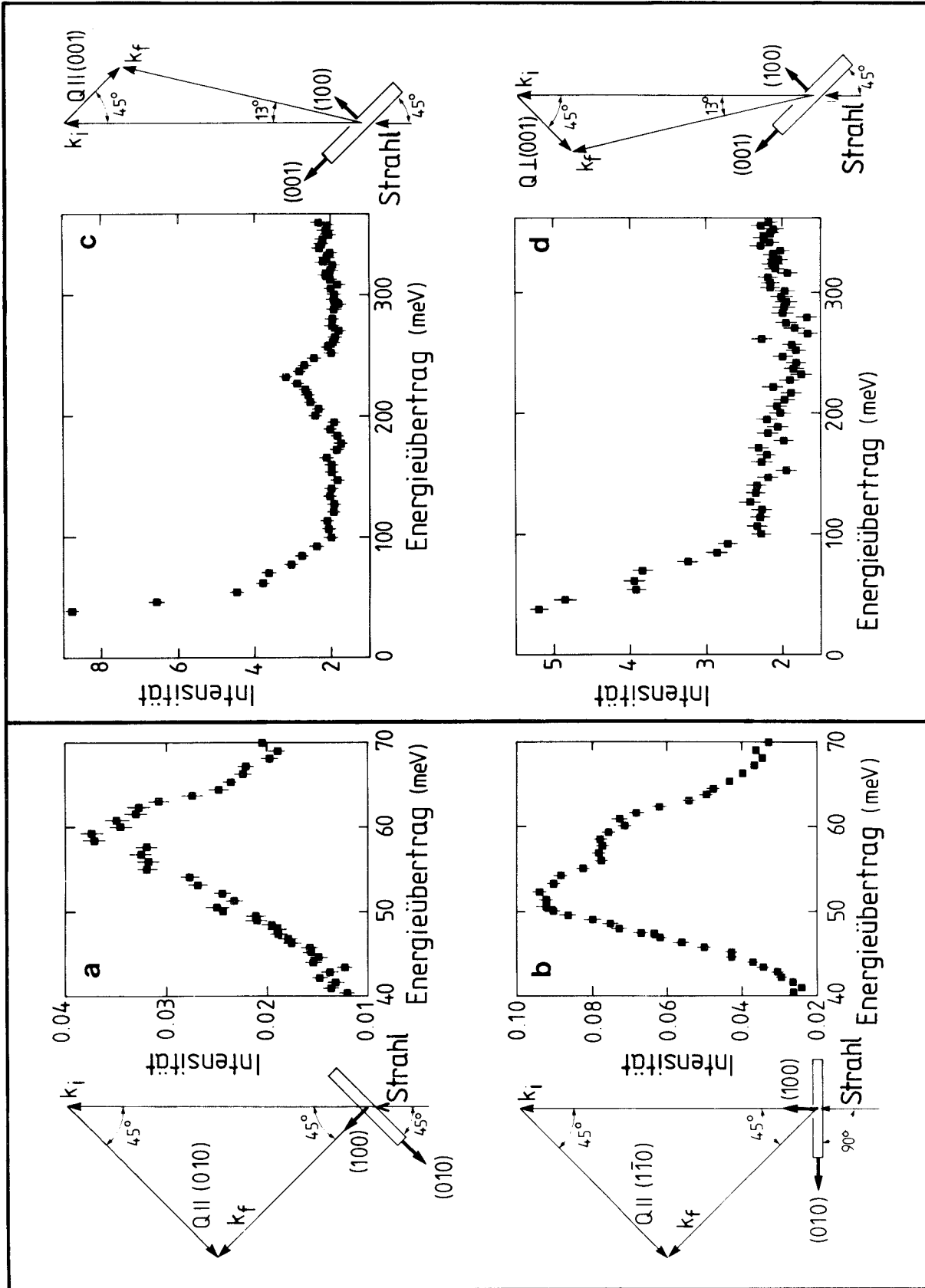


Abb. 5.19: Richtungsabhängigkeit der Grundswingungsbanden von Wasserstoff in β -V₂H, zusammen mit der jeweiligen Streugeometrie. a) und b) 110 meV Neutroneneinfallsenergie, c) und d) 743 meV Neutroneneinfallsenergie; die Richtungen sind pseudotetragonal indiziert.

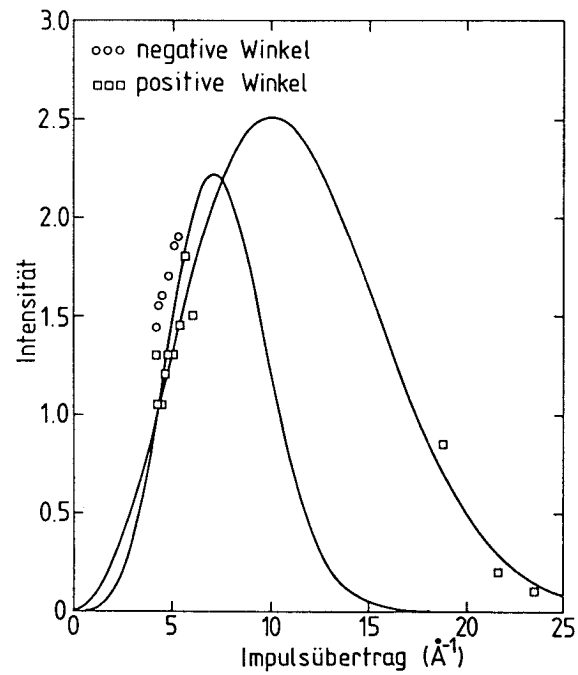


Abb. 5.20:
Q-Abhängigkeit der Streuintensität der Anregung bei 223 meV

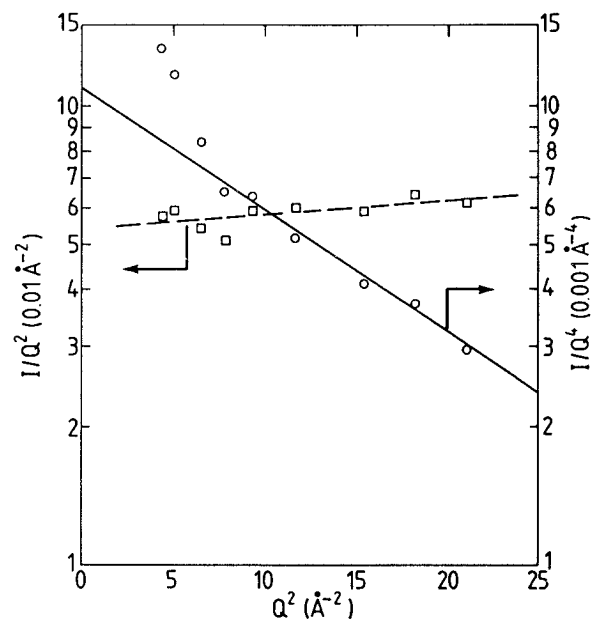


Abb. 5.21:
Q-Abhängigkeit der Streuintensität der Anregung bei 130 meV

mit $\langle u^2 \rangle = 0,01 \text{ \AA}^2$ gemäß Gl. (5.19). Sollte es sich dagegen um die erste Oberschwingung zu der 55 meV Anregung handeln, wie einmal vermutet wurde, dann muß gelten:

$$I = A_2 \cdot Q^4 e^{-\langle u^2 \rangle Q^2} \quad (5.67)$$

mit $\langle u^2 \rangle = 0,04 \text{ \AA}^2$ (wegen der in diesem Falle niedrigen Grundschwingungsenergie). Die Streuintensitäten im Q-Bereich um $5 \text{ \AA}^{-1}$ wären mit beiden Annahmen verträglich, aber die Tatsache, daß die 223 meV-Anregung noch bei $Q \approx 20 \text{ \AA}^{-1}$ sichtbar ist, beweist eindeutig, daß es sich dabei um eine Grundschwingung handelt. In Abb. 5.21 wird der Phonon-Formfaktor für die 130 meV-Anregung dargestellt, zum einen in einer Auftragung von $\ln(I/Q^2)$ gegen Q^2 entsprechen Gl. (5.66), zum anderen in einer Auftragung von $\ln(I/Q^4)$ gegen Q^2 entsprechend Gl. (5.67). Die erste Auftragung führt zu einer positiven Steigung, also zu einem negativen mittleren Amplitudenquadrat, was physikalisch unsinnig ist; daher ist die zweite Auftragung die richtige, und damit ist bewiesen, daß die Anregung bei 130 meV eine Oberschwingung ist. Sowohl die Richtungsabhängigkeit unserer Spektren als auch unsere Phonon-Formfaktoren bestätigen also die von Klauder et al. /5.71/ vorgeschlagene Zuordnung der Schwingungsbanden im Energiebereich bis 230 meV und beenden eine langandauernde Diskussion über dieses Thema in der wissenschaftlichen Gemeinschaft.

Anschließend betrachten wir nun die höheren Anregungen dieser Schwingungen. Das Hauptspektrum von Abb. (5.18) ist die Summe von 16 Spektren, die bei Streuwinkeln zwischen -14° und 20° aufgenommen wurden und von denen jeweils der Untergrund (wasserstofffreies Vanadium gleicher Geometrie) abgezogen wurde; es zeigt die ersten fünf Ordnungen der (100)/(010)-Schwingungen. Um noch mehr Ordnungen zu sehen, haben wir die Einfallenergie der Neutronen sukzessive auf 743, 975 und 1600 meV erhöht. Auf diese Weise wurde aber notgedrungen auch Q vergrößert. Glücklicherweise liegt das Maximum des Formfaktors für die höheren Ordnungen mit höheren Anregungsenergien auch bei größeren Q-Werten, siehe Abb. 5.2. Bei sehr hohen Einfallenergien variiert aber Q so stark mit dem Streuwinkel, daß die Intensität einer bestimmten Oberschwingung in einem so kleinen Streuwinkelbereich konzentriert ist, daß sie nur noch von einer einzigen Detektorgruppe erfaßt wird. Aus diesem Grund zeigt das eingeschobene Spektrum in Abb. 5.18, aufgenommen bei $2\theta = 14,7^\circ$, als

ausgeprägte Schwingungsbanden nur die 13. Ordnung der (010)- und die 14. Ordnung der (100)-Schwingung. Niedrigere Anregungen von 11. und 12. Ordnung erscheinen in den Spektren bei $2\theta = 6,3^\circ$. Von dem eingeschobenen Spektrum haben wir keinen Untergrund abgezogen, um das Rauschen nicht zu vergrößern. Das stark ansteigende Untergrundniveau auf der Hochenergieseite ist ein Artefakt der Flugzeitmethode, der bei der Umrechnung von Zählraten pro Zeitkanal in $S(Q, \omega)$ immer auftritt, wenn der Untergrund nicht perfekt abgezogen ist.

Abbildung 5.22 enthält eine Auftragung der Anregungsenergien der drei Normalschwingungen gegen die entsprechenden Quantenzahlen. Bei der Schwingung in (001)-Richtung ergibt sich eine Gerade, die durch den Ursprung geht; diese Schwingung ist daher im Rahmen unserer Meßgenauigkeit als harmonisch anzusehen. Bei den beiden anderen Richtungen sind die höheren Anregungen praktisch äquidistant und zeigen damit an, daß das Potential bei hohen Energien ziemlich harmonisch ist. Dagegen erinnert bei den niedrigsten Energien das Niveaumuster an einen Kastenoszillator (siehe S. 121). Qualitativ muß das Wasserstoffpotential daher eine Parabel mit einem abgeflachten Boden sein. Die übliche Polynomentwicklung (Gl. (5.55) und Gl. (5.60)) wird diesem Potentialverlauf nicht gerecht, denn durch x^3 - oder x^4 -Terme wird immer nur der Rand des Potentials verbogen, aber nicht der Potentialboden. Sinnvoll erscheint dagegen als Potentialansatz die Überlagerung einer Parabel und einer Gauß-Kurve, wie in Abb. 5.23 gezeigt; dieser Ansatz ist sehr flexibel und umfaßt Potentiale, die von einer flachen Parabel in der Gleichgewichtslage zu einer steileren Parabel bei größeren Auslenkungen übergeht, oder aber auch Doppelminimum-Potentiale.

Für die quantitative Behandlung vernachlässigen wir mögliche anharmonische Kopplungseffekte und beschreiben das Potential in (100)-Richtung als

$$\begin{aligned}
 V(x) &= \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2 + \frac{b}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp(-x^2/2\sigma^2) \\
 &= V_0(x) + V_1(x) \quad .
 \end{aligned}
 \tag{5.68}$$

Der Zusatzterm V_1 ist bei niedrigen Energien wesentlich und keineswegs eine geringfügige Korrektur des harmonischen Potentials V_0 ; daher ist eine störungstheoretische Behandlung der Wasserstoffschwingung in diesem

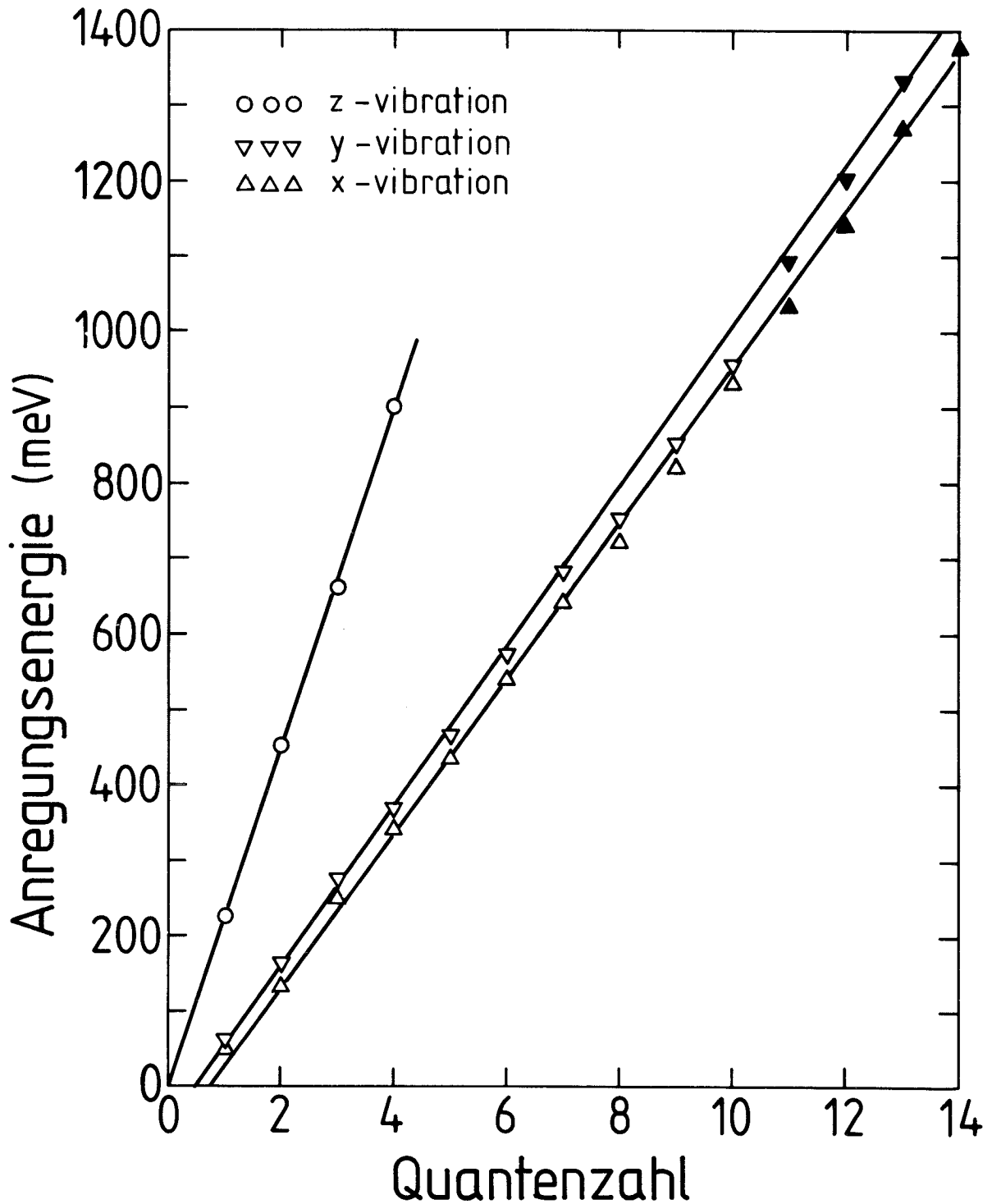


Abb. 5.22:
 Auftragung der Anregungsenergien der Schwingungen in
 (001)-, (010)- und (100)-Richtung gegen die Quantenzahl
 (die durchgezogenen Linien sind visuelle Hilfslinien);
 Kreise: Anregungsenergien als Ergebnis eines Fits der Spektren,
 Quadrate: Anregungsenergien abgelesen aus Spektren,
 volle Symbole: Eindomänen-Einkristall.

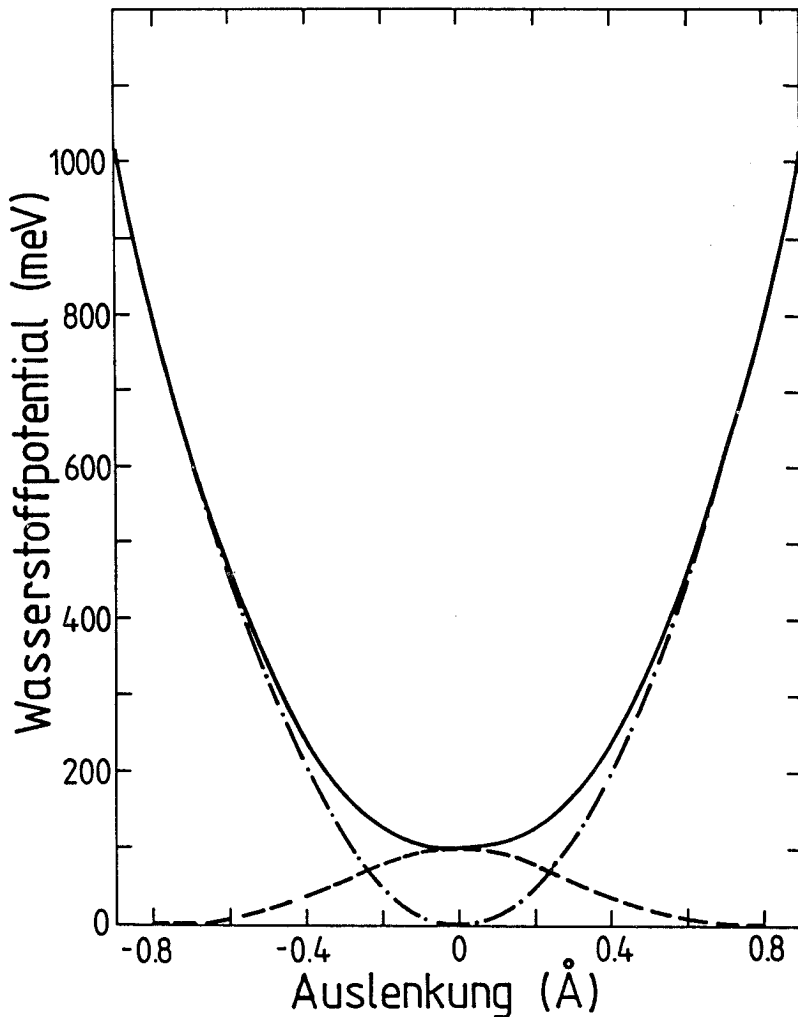


Abb. 5.23:
Potentialansatz als
Überlagerung einer
Parabel und einer
Gaußkurve entspre-
chend Gl. (5.68)

Potential inadäquat und die Schrödinger-Gleichung

$$\mathcal{H}\psi_n = \varepsilon_n \psi_n \quad (5.69)$$

muß exakt gelöst werden (daß dies möglich ist, ist ein wesentlicher Vorteil unseres Potentialansatzes). Der Hamiltonoperator läßt sich zergliedern:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0(x) + V_1(x) \\ &= \mathcal{H}_0 + V_1(x), \end{aligned} \quad (5.70)$$

wobei $\mathcal{H}_0$ der Hamiltonoperator des harmonischen Oszillators ist. Zweckmäßigerweise wählen wir als Wellenfunktions-Basis die (orthonormierten) Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators:

$$\chi_\mu(x) = N_\mu \exp(-x^2/2x_0^2) H_\mu(x), \quad \mu = 0, 1, \dots, 15 \quad (5.71)$$

(H_μ kennzeichnet die hermiteschen Polynome $N_\mu = (\sqrt{\pi} \mu! 2^\mu)^{-1/2}$ die

entsprechenden Normierungsfaktoren). Wir beschränken uns auf die ersten 16 Wellenfunktionen, weil das für die Genauigkeit der zu berechnenden Energieeigenwerte völlig ausreicht, wie eine versuchsweise durchgeführte Rechnung mit 20 Basisfunktionen ergeben hat. Die Wellenfunktion unseres Oszillators im n -ten Eigenzustand schreiben wir dann als Linearkombination der Basiswellenfunktionen:

$$\psi_n(x) = \sum_{\mu=0}^{15} c_{n\mu} \chi_{\mu}(x) \quad (5.72)$$

Wir gehen zur Matrix-Darstellung der Schrödingergleichung über und erhalten die Koeffizienten $c_{n\mu}$ der Eigenfunktionen sowie die Energieeigenwerte ϵ_n dann als die Eigenvektoren und Eigenwerte der Matrix $\mathcal{H}$ mit den Matrixelementen

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\mu\nu} &= \langle \mu | \mathcal{H} | \nu \rangle \\ &= \langle \mu | \mathcal{H}_0 | \nu \rangle + \langle \mu | V_1(x) | \nu \rangle \\ &= \hbar\omega_0 \left(\mu + \frac{1}{2}\right) \delta_{\mu\nu} + \langle \mu | V_1(x) | \nu \rangle \\ &(\mu = 0, 1, \dots, 15) \end{aligned} \quad (5.73)$$

Der zweite Summand im Matrixelement Gl. (5.73) läßt sich analytisch berechnen, wenn man die Hermiteschen Polynome durch ihre erzeugende Funktion /5.6/

$$\exp(2xy - y^2) = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(x) y^n / n! \quad (5.74)$$

ersetzt und das Ergebnis der Integration koeffizientenweise sortiert; man erhält auf diese Weise:

$$\begin{aligned} \langle \mu | V_1(x) | \nu \rangle &= \langle \nu | V_1(x) | \mu \rangle = \\ &= \frac{b}{\sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega_0}}} (\mu! \nu! 2^{\mu+\nu})^{-1/2} (1+2\sigma^*2)^{-(\mu+\nu+1)/2} \sum_{\ell=0}^{\frac{\mu}{2}, \frac{\nu-1}{2}} \frac{(-1)^{(\nu-\mu)/2} \mu! \nu! (4\sigma^*2)^{\ell-2\ell}}{\ell! (\mu-2\ell)! ((\mu-\nu)/2+\ell)!} \end{aligned} \quad (5.75)$$

$$\text{mit } \sigma^* = \sigma \sqrt{m\omega_0 / \hbar} \quad (5.76)$$

(für $\nu > \mu$ sowie ν und μ beide gerade oder beide ungerade; sonst ist $\langle \mu | V_1(x) | \nu \rangle = 0$)

Die Eigenwerte der Matrix $\mathcal{H}$ werden dann numerisch bestimmt. Für bestimmte Potentialparameter ω_0 , b und σ (siehe Gl. (5.68)) ist in Abb. 5.24 dargestellt, wie die Anregungsenergien ε_n von der Quantenzahl n abhängen: unser Modell ist offensichtlich in der Lage, das experimentell beobachtete Verhalten (Abb. 5.22) zu beschreiben.

In einem weiteren Schritt haben wir dann den obigen Algorithmus in ein Fitprogramm implantiert und erhalten nach Anpassung der Energieeigenwerte an die gemessenen Anregungsenergien* (Abb. 5.25) das ebenfalls in Abb. 5.25 eingezeichnete Doppelminimum-Potential. Versuchsweise haben wir auch einen Fit mit einem Tripel-Minimum-Potential versucht (Überlagerung einer breiten positiven und einer schmalen negativen Gaußkurve) und können dann die niederenergetischen Anregungen etwas besser beschreiben. Daraus ist jedoch zu folgern, daß selbst die untersten Anregungsenergien nicht sehr sensibel gegenüber der Feinstruktur am Potentialboden sind und daß wir deshalb darüber keine Aussage machen können; wir können nur feststellen, daß der Potentialboden sehr stark abgeflacht

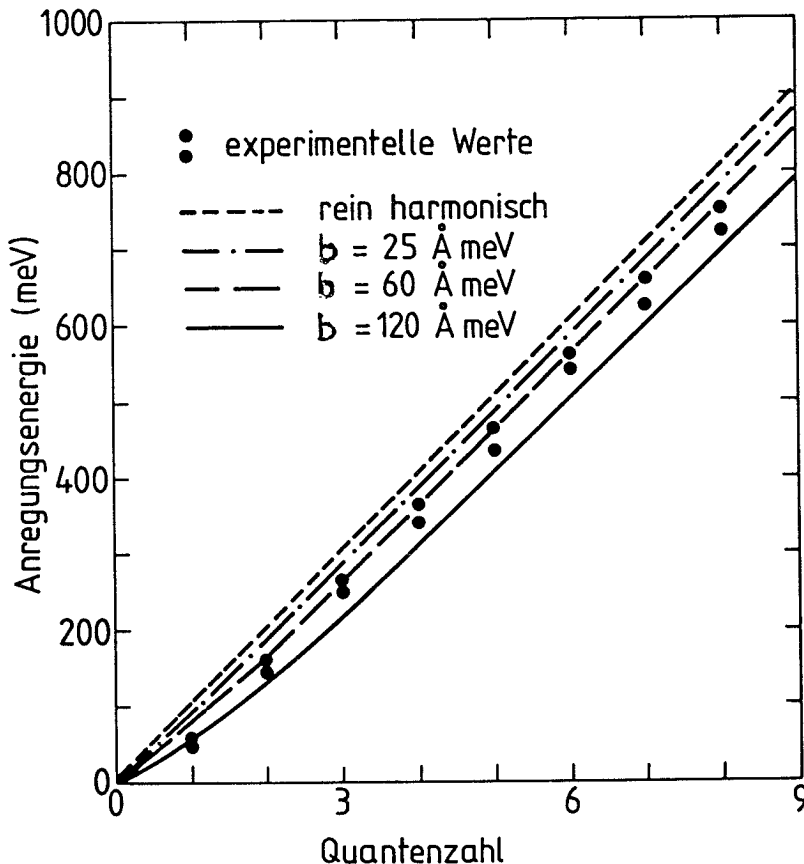


Abb. 5.24:
Theoretischer Verlauf
der Anregungsenergien
für $\hbar\omega_0 = 100$ meV
und einige Werte von b

* In x- und y-Richtung wurde für diese Anpassung jeweils nur die ersten sieben Anregungsenergien benutzt, die durch Fits der experimentellen Spektren mit Gauß-Kurven zuverlässig ermittelt werden konnten.

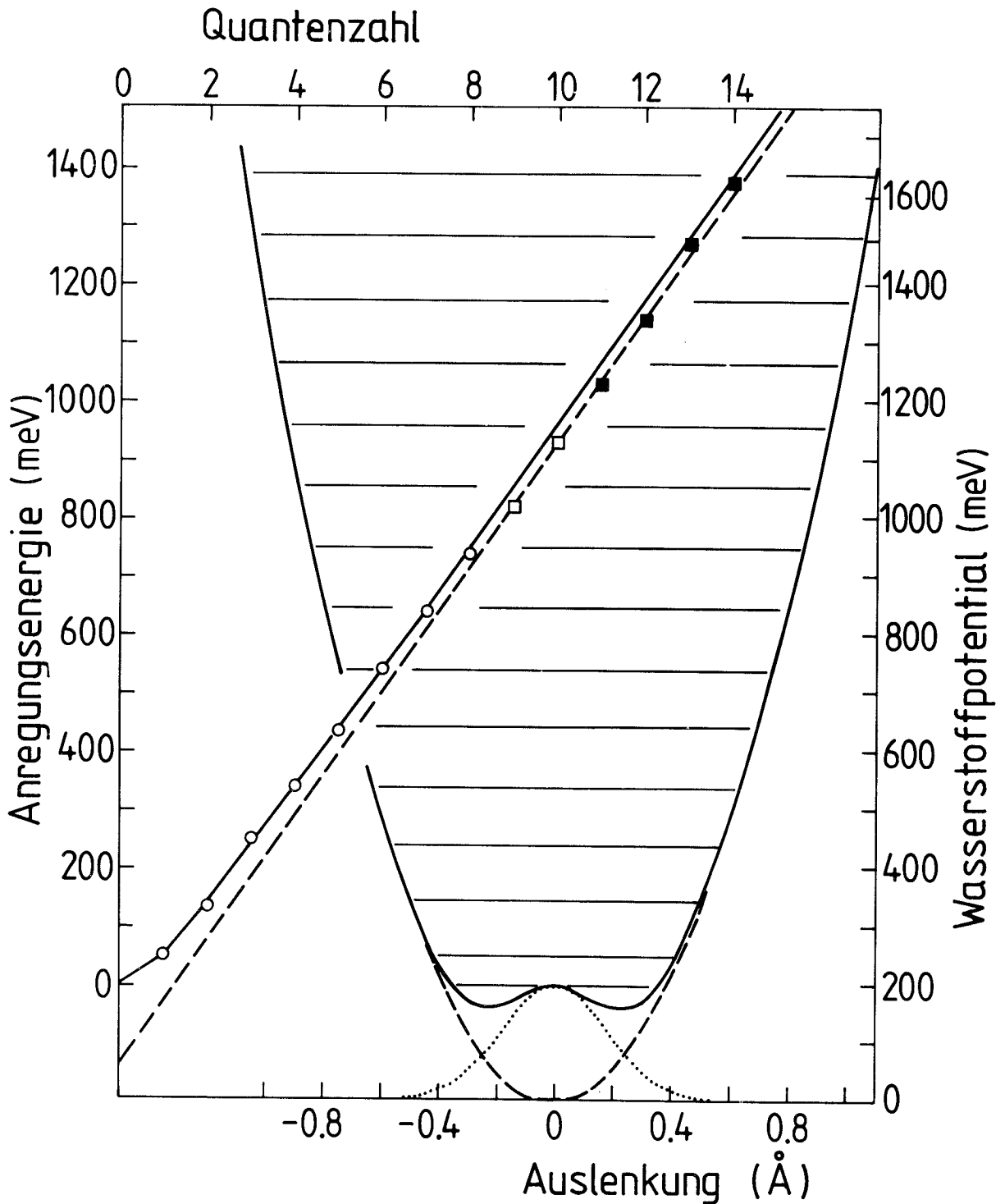


Abb. 5.25:

Wasserstoffschwingungsanregungen in (100)-Richtung und das dazugehörige Wasserstoffpotential; die durchgezogene Linie ist in beiden Fällen das Ergebnis eines Fits unseres Oszillatormodells an die zuverlässig bestimmten Anregungsenergien (Kreise); (die Quadrate kennzeichnen Anregungsenergien, die an den Spektren abgelesen wurden, volle Symbole: Eindomänen-Einkristall); die gestrichelte Linie kennzeichnet den zugrundeliegenden harmonischen Oszillator.

ist, während die "Potentialränder" praktisch harmonisch verlaufen. Die verbleibenden Differenzen bei den Anregungsenergien können mit der Feinstruktur am Potentialboden zusammenhängen, sie könnten aber auch eine Folge der (vernachlässigten) möglichen Kopplungen zwischen den verschiedenen Schwingungsrichtungen sein. Das Potential in (010)-Richtung ist ganz ähnlich, während das Potential in der steifen (001)-Richtung im Energiebereich bis 1 eV mit einer Beschreibung durch eine Parabel verträglich ist. Quantitativ bekommen wir für das effektive Wasserstoff-Einteilchenpotential Gl. (5.68) in β -V₂H folgende Potentialparameter:

$$\begin{aligned} (100)\text{-Richtung: } \hbar\omega_0 &= 110 \text{ meV, } b = 80,5 \text{ \AA meV, } \sigma = 0,202 \text{ \AA} \\ (010)\text{-Richtung: } \hbar\omega_0 &= 110 \text{ meV, } b = 57,9 \text{ \AA meV, } \sigma = 0,184 \text{ \AA} \\ (001)\text{-Richtung: } \hbar\omega_0 &= 223 \text{ meV.} \end{aligned} \quad (5.77)$$

Die Eigenvektoren der Matrix $\mathfrak{A}$ enthalten, wie oben erwähnt, die Koeffizienten $c_{n\mu}$ der Wellenfunktion unseres Oszillators (Gl. 5.72). Für den Grundzustand z.B. finden wir

$$\psi_0(x) = 0,958 \chi_0(x) + 0,285 \chi_2(x) \quad (5.78)$$

$$\psi_0(y) = 0,974 \chi_0(y) + 0,225 \chi_2(x)$$

mit $\chi_0(x) = (x_0 \sqrt{\pi})^{-1/2} \exp(-x^2/2x_0^2)$

$$\chi_2(x) = (8x_0 \sqrt{\pi})^{-1/2} \exp(-x^2/2x_0^2) \cdot (4x^2/x_0^2 - 2) \quad (5.79)$$

$$x_0 = (m\omega_0/\hbar)^{-1/2}$$

Wir wollen nun das aufgrund unseres Experiments phänomenologisch beschriebene Wasserstoffpotential in V₂H mit den theoretischen Vorstellungen vergleichen. Grundsätzlich kann festgestellt werden, daß die Beobachtung von Wasserstoffschwingungen und damit der Nachweis eines wohldefinierten Wasserstoffpotentials oberhalb von 1 eV völlig unerwartet und neuartig ist. Die höchsten Wasserstoffschwingungen, die es bisher in der Literatur gab, sind Anregungen 5. Ordnung bei 700 meV für TiH₂ /5.67/, während wir jetzt eine Anregung 14. Ordnung bei knapp 1400 meV gesehen haben. Speziell über das Wasserstoffpotential in β -V₂H gibt es eine ausführliche theoretische Arbeit von Sugimoto und

Fukai /5.26/, die ihr Gesamtpotential phänomenologisch als eine Überlagerung zentraler Paarpotentiale beschreiben

$$U = \sum_m V(|\underline{R}^m - \underline{r}|) \quad (5.80)$$

($\underline{R}^m$ ist die Position des m-ten Metallatoms) und als Ansatz für die einzelnen Paarpotentiale doppelte Born-Mayer-Potentiale verwenden:

$$V(r) = V_1 e^{-(r-r_t)/\rho_1} + V_2 e^{-(r-r_t)/\rho_2} \quad (5.81)$$

wobei $r_t = \sqrt{5} a_0 / 4$ der Abstand zwischen Metallatom und Tetraederzwischen-gitterplatz und a_0 die Gitterkonstante ist. Die vier Potentialparameter werden so gewählt, daß das Potential den Doppelkraft-Tensor $\underline{P}$ und gleichzeitig die Grundswingungsbanden im Neutronenschwingungsspektrum von $\alpha\text{-VH}_x$ (mit H auf Tetraederplätzen!) reproduziert:

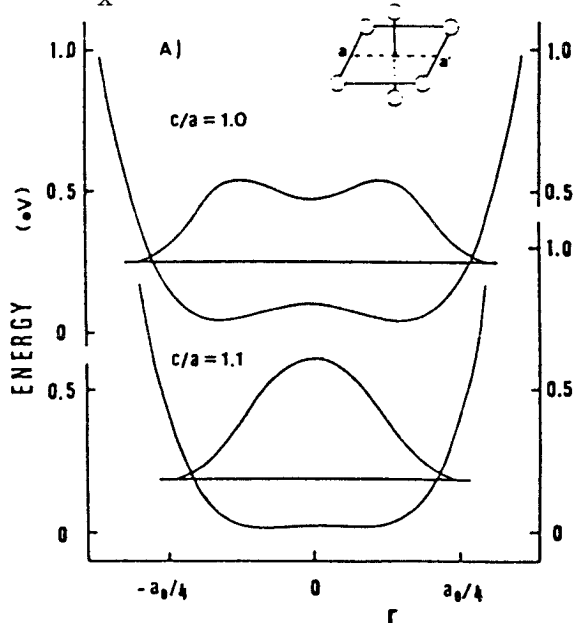
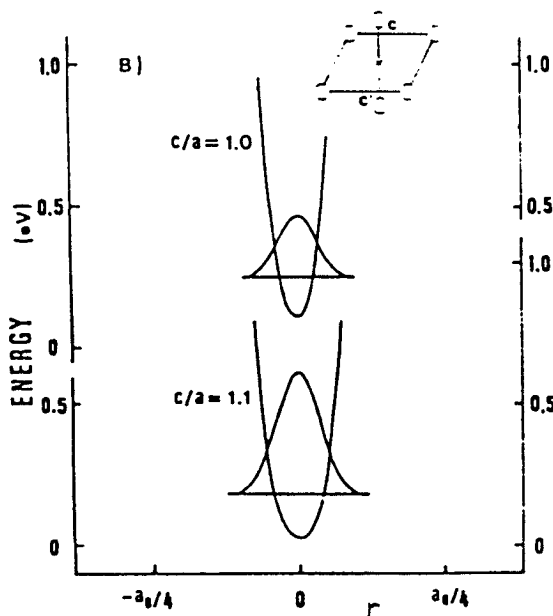


Abb. 5.26:
Potential-Profile und Grundzustandswellenfunktionen eines H-Atoms auf einem Oktaederplatz in V nach /5.26/ bei $c/a = 1,0$ und $1,1$;
A) Schnitt längs der Linie $a-a'$
B) Schnitt längs der Linie $c-c'$



$$V_1 = 0,09 \text{ eV}, V_2 = 0,4 \text{ eV}, \rho_1 = a_0/40 \text{ und } \rho_2 = a_0/3 .$$

Mit dem so gewonnenen Potential machen Sugimoto und Fukai Aussagen zum Oktaederplatz. Abbildung 5.26 zeigt einen Schnitt in (100)-Richtung und in (001)-Richtung durch die Oktaederplatzposition; das Achsenverhältnis $c/a = 1,1$ entspricht etwa der Gitterverzerrung in der β -Phase. Qualitativ ist die Übereinstimmung mit unserem Experiment beachtlich: in (100)-Richtung ist das Potential am Boden sehr flach; der flache Bereich ist jedoch, wenn man berücksichtigt, daß $a_0 = 3,0 \text{ \AA}$ ist, bedeutend breiter als bei unserem Potential. In der steifen Richtung berechneten Sugimoto und Fukai einen steilen parabelähnlichen Verlauf des Potentials, in vollem Einklang mit unserem Experiment. Es wäre interessant zu sehen, ob ab initio - Bandstrukturechnungen wie die von Ho et al. an $\beta\text{-NbH}$ /5.68/ auch einen solchen Potentialverlauf ergeben würden.

Dank unseres Eindomänen-Einkristalls konnten erstmalig an einem Metallhydrid die Normalschwingungsrichtungen experimentell bestimmt werden. Aus der Tatsache, daß in (100)-Richtung nur eine der beiden fast entarteten Grundschrwingungen zu sehen ist (Abb. 5.19a), folgt eindeutig, daß es sich bei der an pulverförmigen Proben beobachteten Verbreiterung bzw. Aufspaltung der Schwingungsbande bei 55 meV (Abb. 5.17a) um einen - sicherlich elektronisch bedingten - kristallographisch erkennbaren Grundzustandseffekt handelt und mit Sicherheit nicht um einen vibronischen Jahn-Teller-Effekt für den in x,y-Richtung nahezu entarteten ersten angeregten Schwingungszustand; denn dabei müßte eine Aufspaltung des entarteten ersten Anregungszustandes und damit eine Aufspaltung der entsprechenden Schwingungsbande sowohl in (100)- als auch in (010)-Richtung zu sehen sein. Klamt /5.72/ hat die Existenz dieses Effektes postuliert und damit z.B. die Verbreiterung der entarteten Schwingungsbande in Ta_2H gedeutet. Da die Gitterverzerrung beim Übergang von der α' - in die β -Phase bei V/H und Ta/H vergleichbar ist und auch eine vergleichbare Modenaufspaltung (9,5 bzw. 5,6 meV) beobachtet wird (vergl. Abb. 5.10 und Abb. 5.19), handelt es sich beim $\beta\text{-Ta}_2\text{H}$ mit Sicherheit auch um einen Grundzustandseffekt. Die vibronische Jahn-Teller-Aufspaltung, falls es sie gibt, ist also offensichtlich klein gegenüber 5,6 meV, denn sonst wäre für das System im angeregten Zustand eine Jahn-Teller-Aufspaltung energetisch günstiger als die kristallo-

graphische Aufspaltung. Für die α -Phasen erwarten wir aus Analogie deshalb auch höchstens eine sehr geringfügige vibronische Jahn-Teller-Aufspaltung.

Zusammenfassend betonen wir, daß bei diesem Neutronenstreuexperiment die Eigenheiten einer Spallationsneutronenquelle voll ausgenutzt wurden:

Verfügbarkeit hoher Neutronenenergien

bei kleinen Q -Werten $\rightarrow$ epithermische Spektroskopie

bei großen Q -Werten $\rightarrow$ Compton-Streuung (nächster Abschnitt)

Variation des Betrags von Q $\rightarrow$ Phonon-Formfaktor

Variation der Q -Richtung $\rightarrow$ Schwingungsrichtung.

In Kombination mit einer einzigartigen Probe ist es uns gelungen, experimentell detaillierte Information über das effektive Einteilchenpotential von Wasserstoff auf dem Zwischengitterplatz eines Metalls in einem Ausmaß zu gewinnen, das über das bisher Erreichte weit hinausgeht.

Abschließend sei noch angemerkt, daß die Existenz eines wohldefinierten Wasserstoffpotentials bei Energien von 1300 meV, also bei etwa dem Dreißigfachen der Aktivierungsenergie für die Wasserstoffdiffusion in Vanadium, überzeugend klarstellt, daß die Wasserstoffdiffusion in den Vb-Metallen nicht einen klassischen Sprungprozeß über die Potentialbarrieren darstellen kann. Das ist in Einklang mit dem heutigen quantenmechanischen Konzept der Wasserstoffdiffusion /5.73/ als einem phononenunterstützten Tunneln: Ausgangs- und Endzustand bei einem einzelnen Diffusionsschritt ist ein selbstgebundenes ("self-trapped") Proton, das sich durch eine lokale Gitteraufweitung gewissermaßen sein eigenes Energieloch gegraben hat. Die Einheit "Zwischengitteratom + Verzerrungswolke" wird "kleines Polaron" genannt. Eine Diffusion durch Tunneln unmittelbar aus diesem Zustand heraus ist aber unmöglich wegen des gegenüber den Nachbarplätzen abgesenkten Energieniveaus. Es gibt nun bestimmte Phononen im Gitter, die die Metallatome kurzfristig so verschieben, daß eine Koinzidenz-Konfiguration geschaffen wird, aus der heraus dann das Tunneln möglich ist. Bei höheren Temperaturen ($T \geq \theta_D$) gilt dann für die Temperaturabhängigkeit des H-Diffusionskoeffizienten formal ein Arrheniusgesetz, wobei allerdings sowohl der Vorfaktor als auch die Aktivierungsenergie nicht die klassische Bedeutung haben:

der Vorfaktor enthält das Tunnelmatrixelement und die Aktivierungsenergie ist die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand des Gitters und der Koinzidenz-Konfiguration.

5.4 Neutronen-Compton-Streuung an β - V_2H

Wie in Kap. 5.1.4 ausgeführt, bestimmt man mit der Neutronen-Compton-Streuung an Wasserstoff in Metallen die Impulsverteilung der Wasserstoffatome. Dabei handelt es sich um die räumlich gemittelte Impulsverteilung, deren Zerlegung in die Beiträge für die einzelnen Richtungen bei anisotrop schwingenden Wasserstoffatomen unmöglich sein dürfte. Wir haben deshalb für dieses Experiment unseren V_2H -Eindomänen-Einkristall so orientiert in das LRMECS-Spektrometer eingebaut, daß die (100)- und die (010)-Richtung in der Streuebene liegen, daß aber die steife (001)-Schwingungsrichtung senkrecht darauf steht und somit keinen Streubeitrag liefert. Unter Vernachlässigung der geringfügigen Unterschiede zwischen der (100)- und der (010)-Richtung betrachten wir im folgenden den Wasserstoff in β - V_2H in der xy-Streuebene als isotropen Oszillator. Die Proben temperatur betrug 80 K; als Neutroneneinflussenergie wählten wir 1,6 eV.

Abbildung 5.27 zeigt einige Compton-Profile bei unterschiedlichen Impulsüberträgen nach Untergrundsubtraktion und nach Transformation auf konstante Q-Werte (normalerweise nimmt in einem Flugzeitspektrometer-Spektrum der Impulsübertrag mit steigendem Energieübertrag deutlich zu; durch geeignetes Zusammenstellen von Zeit-Kanälen verschiedener Detektoren (bei jeweils unterschiedlichem Streuwinkel) kann man jedoch aus den Meßdaten Konstant-Q-Spektren zusammenstellen). Mit steigendem Q verschiebt sich deutlich erkennbar das Maximum zu größeren Energien hin, unter gleichzeitiger Verbreiterung. Bei $Q = 11 \text{ \AA}^{-1}$ gibt es neben der Rückstoßbande noch einen elastischen Streubeitrag, dessen Intensität mit wachsendem Q jedoch stark abnimmt und bei $Q = 19 \text{ \AA}^{-1}$ verschwunden ist. Bei dem letztgenannten Q-Wert gilt die Impulsapproximation bis auf wenige Prozent Fehler, siehe S. 137.

Die Compton-Profile lassen sich recht gut mit einer Gauß-Kurve beschreiben. Durch einen entsprechenden Fit erhält man die Position $\bar{E}$ des Maximums sowie die (auflösungskorrigierte) Varianz σ_Q . Wie Abb. 5.28

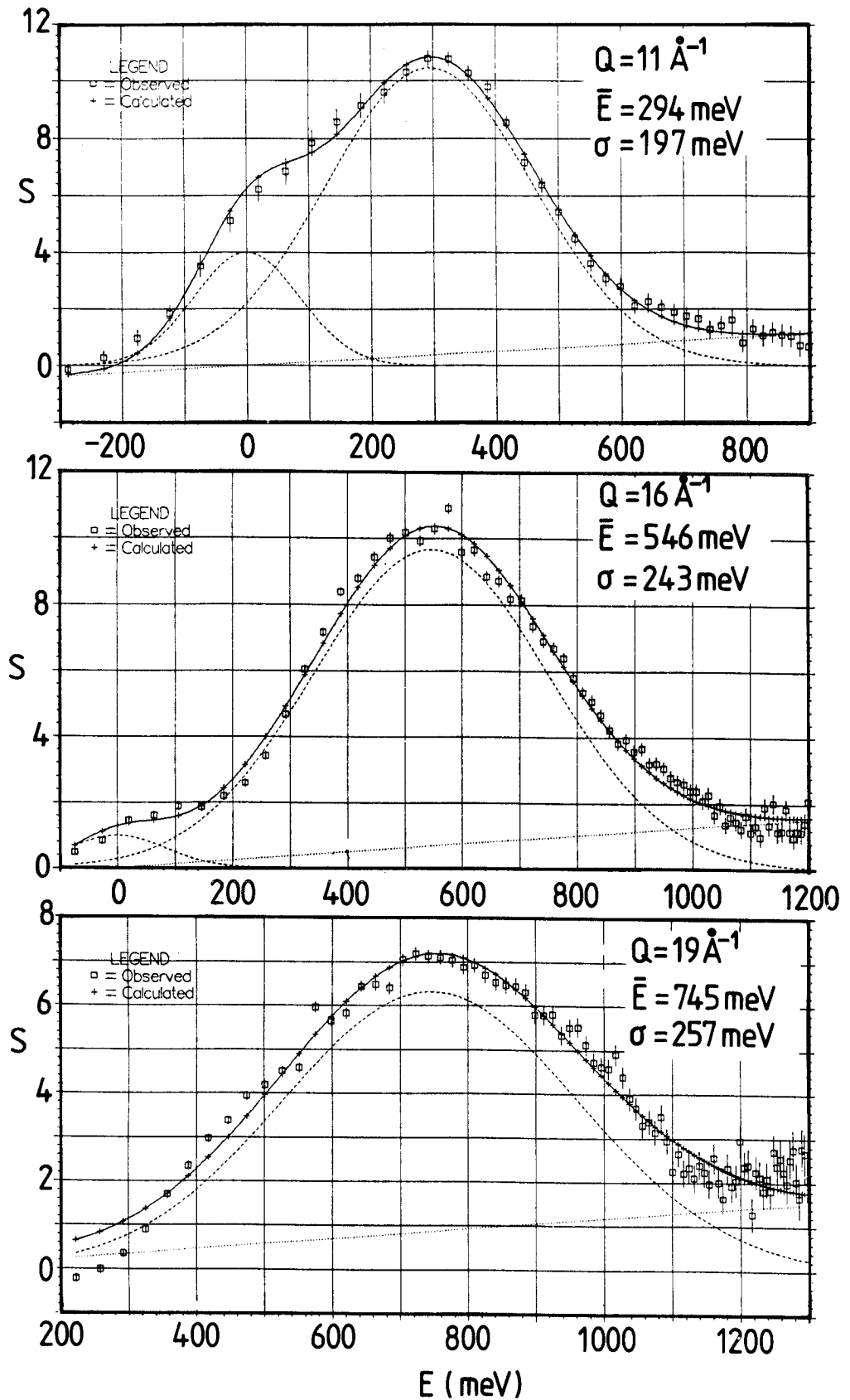


Abb. 5.27:
 Neutronen-Compton-Profil für Wasserstoff in dem $B-V_2H$ -Eindomänen-Einkristall
 für die weichen Schwingungsrichtungen;
 durchgezogene Linie: Fit mit einer Gauß-Funktion

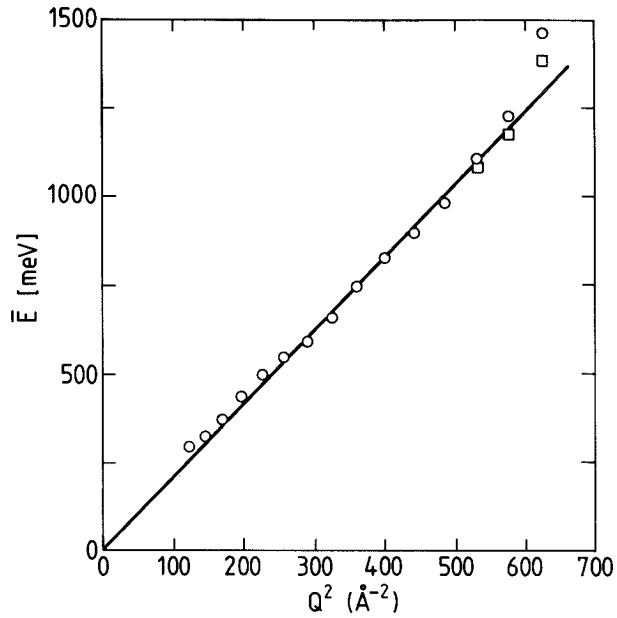


Abb. 5.28:
 Q^2 -Abhängigkeit der Maxima der Compton-Profile;
 die experimentelle Unsicherheit entspricht etwa der Größe der Punkte,
 die Ausgleichsgerade verläuft zwangsweise durch den Nullpunkt.

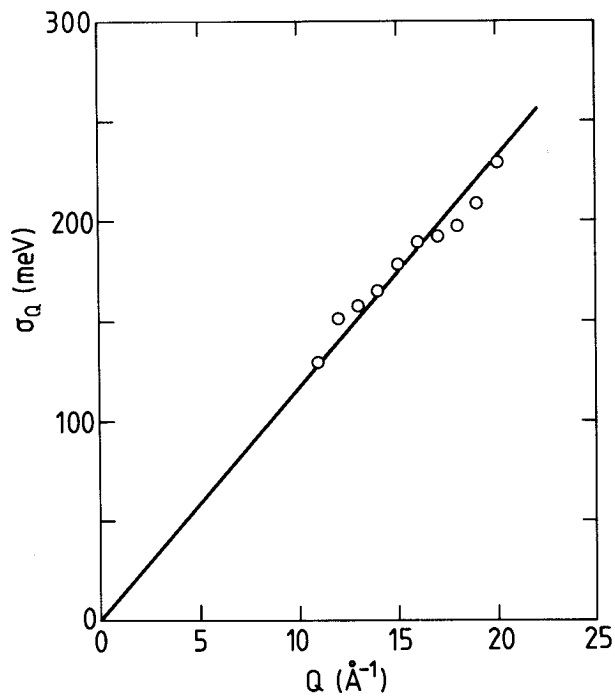


Abb. 5.29:
 Q -Abhängigkeit der Linienbreiten der Compton-Profile;
 die Ausgleichsgerade verläuft zwangsweise durch den Nullpunkt.

zeigt, ist $\bar{E}$ proportional zu Q^2 ; aus der Steigung berechnet sich für das Proton die Massenzahl 1; dieses nicht gerade überraschende Ergebnis bestätigt jedoch, daß es sich bei dem beobachteten Maximum tatsächlich um den Compton-Rückstoßeffect handelt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist σ_Q proportional zu Q (Abb. 5.29), so daß sich aus der Steigung nach Gl. (5.42) für die gesamte kinetische Energie des Oszillators $48,7 \pm 1,5$ meV ergibt, also für jede Schwingungsrichtung $16,2 \pm 0,5$ meV.

Die modellunabhängige Bestimmung der kinetischen Energie des Wasserstoffs in β - V_2H bei 80 K gibt uns die Möglichkeit zu einem mikroskopischen Test unserer spektroskopischen Ergebnisse für den Schwingungsgrundzustand. Mithilfe der Grundzustandswellenfunktionen Gl. (5.78) können wir nämlich entsprechend Gl. (5.47) unter Berücksichtigung der Rechenregeln für die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren beim harmonischen Oszillator

$$\begin{aligned} \hat{a}^+ |n\rangle &= \sqrt{n+1} |n+1\rangle \\ a |n+1\rangle &= \sqrt{n+1} |n\rangle \\ [a, \hat{a}^+] &= 1 \\ \langle n|m\rangle &= \delta_{nm} \end{aligned} \quad (5.82)$$

die kinetische Energie unseres Doppelminimum-Oszillators ausrechnen. Dieser elegante Formalismus kann deshalb angewendet werden, weil unsere Wellenfunktion eine Linearkombination von Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators ist, siehe Gl. (5.78):

$$\psi_0 = f|0\rangle + g|2\rangle \quad ; \quad (5.83)$$

damit ergibt sich für den Erwartungswert des Impulses

$$\begin{aligned} \langle p^2 \rangle &= \frac{-m\hbar\omega_0}{2} \left\langle \psi_0 \left| (a - \hat{a}^+)^2 \right| \psi_0 \right\rangle \\ &= \frac{-m\hbar\omega_0}{2} \left\langle f|0\rangle + g|2\rangle \left| a^2 + \hat{a}^{+2} - 2\hat{a}^+ a - 1 \right| f|0\rangle + g|2\rangle \right\rangle \\ &= \frac{m\hbar\omega_0}{2} (f^2 + 5g^2 - \sqrt{8} f g) \end{aligned} \quad (5.84)$$

und für die kinetische Energie

$$E_{\text{kin}} = \frac{\hbar\omega_0}{4} (f^2 + 5g^2 - \sqrt{8} f g) \quad . \quad (5.85)$$

Mit den Koeffizienten f und g aus Gl. (5.78) und $\hbar\omega_0$ aus Gl. (5.77) berechnen wir für die (100)-Richtung eine kinetische Energie von 15,2 meV und für die (010)-Richtung 16,0 meV; im Mittel also 15,6 meV. Dazu kommt noch der Beitrag der akustischen H-Phononen, den wir wie folgt abschätzen: V_2H hat eine Debye-Temperatur von 429 K /5.74/; näherungsweise betrachten wir die Vanadium-Atome nun als Einstein-Oszillatoren mit der Anregungsenergie $\hbar\omega_V = k_B\theta_D = 37$ meV und berechnen deren kinetische Energie als $E_{kin}^V = \hbar\omega_V/4$ (vgl. Gl. (5.47)); die Wasserstoffatome werden von den Vanadium-Atomen mitgeführt und führen dieselbe Schwingungsbewegung aus; wegen der um den Faktor 50 kleineren Wasserstoffmasse ist die akustische kinetische Wasserstoffenergie dann ungefähr 0,2 meV. Einerseits überschätzen wir so die kinetische Energie, weil wir annehmen, daß alle Vanadium-Atome mit der Debye-Frequenz schwingen, obwohl es viel langwelligere Phononen im Phononenspektrum gibt; andererseits unterschätzen wir die kinetische Energie, wenn wir nur die Nullpunktsschwingungen berücksichtigen und wenn wir voraussetzen, daß die H-Atome mit der gleichen Amplitude wie die V-Atome schwingen. Diese Effekte kompensieren sich zumindest teilweise in der Abschätzung, so daß $E_{kin}^{aku} = 0,2$ meV als ein realistischer Wert erscheint. Die gesamte kinetische Energie unseres Doppelminimum-Oszillators berechnet sich dann zu 15,8 meV. Hätten wir aus der Grundschwingungsbande bei 55 meV unter der Annahme, es handle sich dabei um einen rein harmonischen Oszillator, die kinetische Energie berechnet, so hätten wir

$$\begin{aligned}
 E_{kin}^{harm} &= \frac{\hbar\omega_0}{4} + E_{kin}^{aku} \\
 &= 13,8 \text{ meV} + 0,2 \text{ meV} = 14,0 \text{ meV}
 \end{aligned}
 \tag{5.86}$$

erhalten. Vergleichen wir nun diese beiden "theoretischen" Werte mit der aus dem Compton-Streuexperiment experimentell bestimmten kinetischen Energie von $16,2 \pm 0,5$ meV, dann stellen wir fest, daß die Wasserstoffschwingung in der x,y-Ebene von $\beta-V_2H$ keineswegs rein harmonisch ist, während unser Doppelminimum-Oszillator schon eine recht gute Beschreibung der tatsächlichen Verhältnisse darstellt.

Man darf jedoch nicht außer Acht lassen, daß man bei der Spektroskopie nur Energiedifferenzen mißt und daraus mithilfe eines Modells das Po-

tential bestimmt. Aussagen zum Grundzustand kann man also nur durch eine Extrapolation des bei höheren Energien ermittelten Potentials zum Potentialboden hin machen. Auf S. 178 hatten wir erwähnt, daß selbst die untersten Anregungsenergien relativ unempfindlich gegenüber der Feinstruktur am Potentialboden sind. Mit der Neutronen-Compton-Streuung dagegen untersucht man die Impulsverteilung und damit letzten Endes die Wellenfunktion, thermisch gemittelt über alle besetzten Zustände. Bei 80 K und einer Energiedifferenz von 55 meV ist nur der Grundzustand besetzt, und grundsätzlich sollte dessen Wellenfunktion die Strukturierung des Potentialbodens widerspiegeln. Um die diesbezügliche Aussagekraft der Neutronen-Compton-Streuung beurteilen zu können, wollen wir im folgenden einmal die Linienform des Compton-Profiles untersuchen.

Nehmen wir an, unser Oszillator sei rein harmonisch. Dann ist die Grundzustandswellenfunktion $\Psi_0(x)$ eine Gaußkurve (Gl. (5.18)); Fouriertransformation einer Gaußkurve ergibt für $\Psi_0(p)$ wieder eine Gaußkurve, und das Quadrat dieser Gaußkurve, nämlich die Impulsverteilung $\Psi_0^2(p)$, ist natürlich ebenfalls gaußförmig. Wenn wir also nach Abweichungen von einem harmonischen Potentialverlauf suchen, dann müssen wir in den Compton-Profilen von Abb. 5.27 nach Abweichungen von einer Gauß-Linienform suchen: die angepaßte Funktion ist gerade eine solche Gauß-Kurve, und die Abweichungen, die im Compton-Profil bei $Q = 19 \text{ \AA}^{-1}$ vielleicht vorhanden sind, können angesichts der vorhandenen Fehlerbalken kaum als signifikant bezeichnet werden. Die geringe Empfindlichkeit der Impulsverteilung gegenüber der Form des Potentials wird an den Abbildungen 5.30 und 5.31 deutlich, in denen wir einen Kastenoszillator, einen harmonischen Oszillator und unseren Doppelminimum-Oszillator von Abb. 5.25 vergleichen; Kastenlänge bzw. Parabelkrümmung sind so gewählt, daß sich jeweils als unterste Anregungsenergie die für H in $V_2\text{H}$ beobachteten 50,3 meV ergeben. Während die Potentiale selbst ganz verschieden aussehen, sind die Unterschiede in den zugehörigen Grundzustandswellenfunktionen (Gl. (5.6) für den Kastenoszillator, Gl. (5.18) für den harmonischen Oszillator und Gl. (5.78) für den Doppelminimum-Oszillator) weit weniger gravierend; das gleiche gilt für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Durch Fouriertransformation von $\Psi_0(x)$ erhält man $\Psi_0(p)$, die Wellenfunktion im Impulsraum; deren Quadrat gibt die Impulsverteilung an, also genau die Linienform des Compton-Profiles (siehe S. 135).

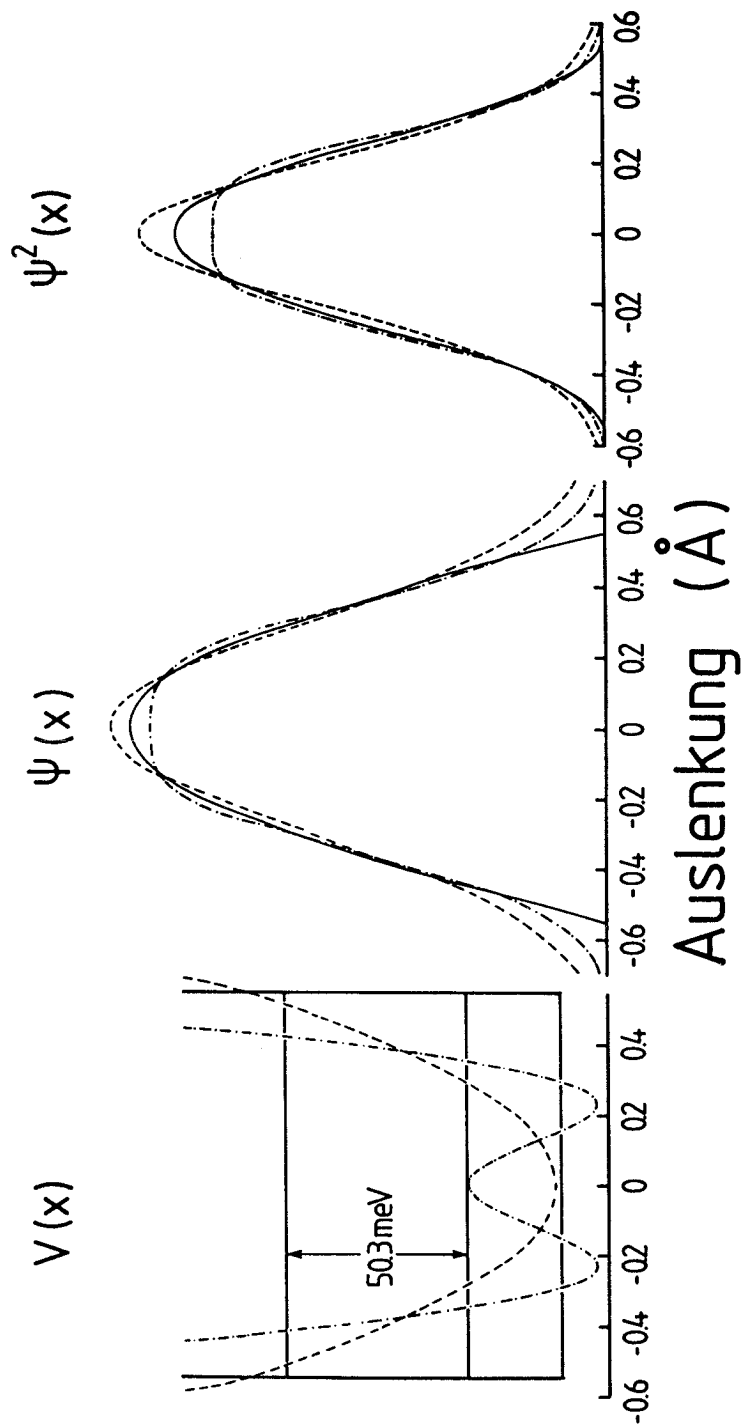


Abb. 5.30:

- a) Drei unterschiedliche Potentiale (Kasten, Parabel und Doppelminimum), die für ein darin schwingendes Wasserstoffatom die gleiche erste Anregungsenergie haben.
- b) Die Wellenfunktionen $\psi_0(x)$ der drei Oszillatoren von a).
- c) Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $\psi_0^2(x)$.

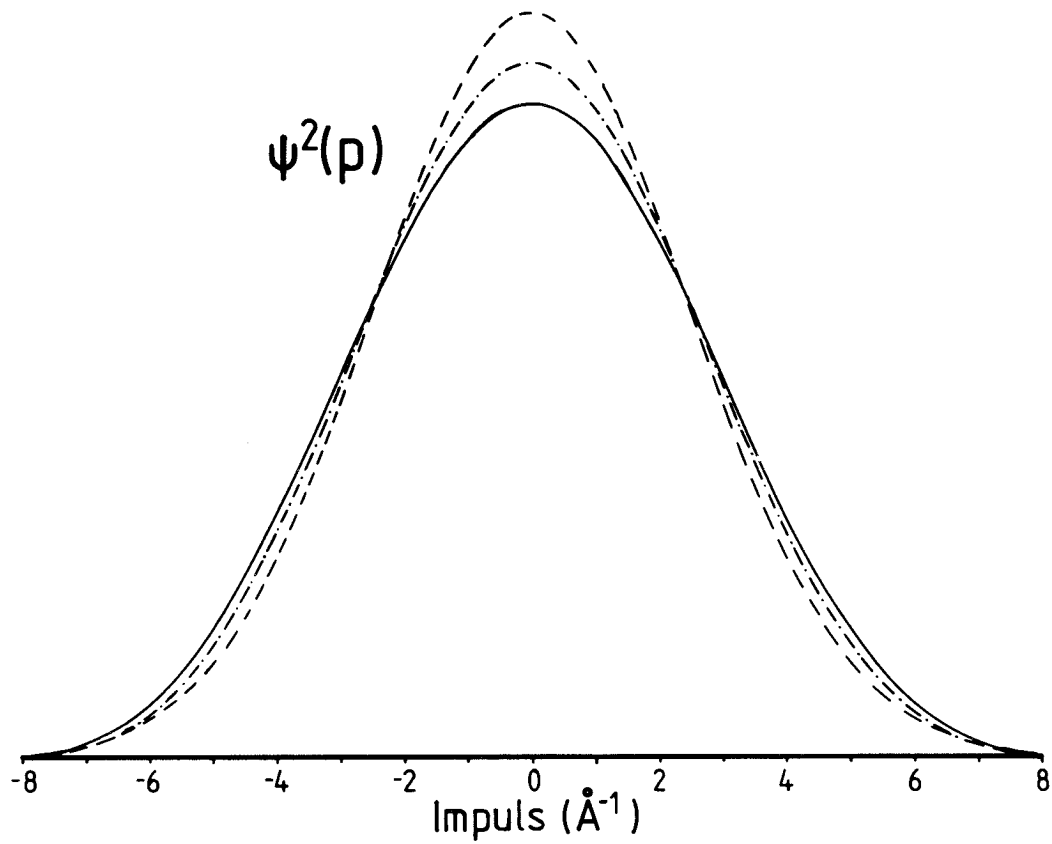


Abb. 5.31:

- a) Die Wellenfunktionen $\psi_o(p)$ der drei Oszillatoren von Abb.5.30a.
 b) Die dazugehörigen Impulsverteilungen $\psi_o^2(p)$.

In Abb. 5.31 wird dieses theoretische Compton-Profil der drei Oszillatoren verglichen: die in $\Psi_0^2(x)$ noch deutlich erkennbaren Unterschiede sind durch die Fourier-Integration verschmiert. So unterschiedliche Potentiale wie ein Kasten und eine Parabel sind von der Impulsverteilung des in ihnen schwingenden Teilchens her nur schwierig zu unterscheiden.

Wir fassen zusammen: Mit diesem Experiment ist der Nachweis gelungen, daß mit den heutigen Spallations-Neutronenquellen Compton-Streuung an Wasserstoff in Metallen möglich ist. Dies ist eines der wenigen Gebiete, wo durch Spallationsquellen etwas qualitativ Neues einer wissenschaftlichen Untersuchung zugänglich gemacht worden ist. An derselben Probe haben wir - das wurde im vorigen Abschnitt beschrieben - auch Schwingungsspektroskopie mit epithermischen Neutronen durchgeführt. Man kann das zwar als eine quantitative Erweiterung der Neutronenschwingungsspektroskopie an Forschungsreaktoren ansehen, aber die Aussagekraft ist doch so stark erhöht, daß man auch hier von einem qualitativen Fortschritt sprechen muß (sozusagen ein "qualitativer Sprung" im Sinne des dialektischen Materialismus). Damit bietet sich die Möglichkeit, die Aussagekraft der Neutronen-Compton-Streuung und der epithermischen Neutronenschwingungsspektroskopie im Hinblick auf das Wasserstoffpotential direkt miteinander zu vergleichen, was nach unserer Meinung auch ein wichtiger Beitrag zur Methodik der Neutronenstreuung an Spallationsquellen wäre. $\beta\text{-V}_2\text{H}$ ist in dieser Hinsicht vielleicht ein einmaliges System:

- i) für die Spektroskopie müssen die optischen Phononen dispersionslos sein (was z.B. beim Palladiumhydrid nicht der Fall ist),
- ii) für die Compton-Streuung müssen die Wasserstoffatome isotrop schwingen, was wir bei $\beta\text{-V}_2\text{H}$ durch eine entsprechende Orientierung des Einkristalls erreicht haben; außerdem muß die Schwingung sehr weich sein (niedrige Grundschwingungsenergie), weil sonst der Gültigkeitsbereich der Impulsapproximation nicht zu erreichen ist*;

* Mit Resonanz-Filtermethoden /5.75/ kann man bei wesentlich höheren Einfallsenergien und damit bei wesentlich höheren Impulsüberträgen messen, allerdings mit wesentlich schlechterer (und wahrscheinlich nicht ausreichender) Energieauflösung als bei der Flugzeitmethode.

- iii) für Spallationsquellen braucht man eine stark streuende Probe (d.h. bei der Neutronenstreuung: eine Probe mit vielen Protonen), denn die Intensität der heutigen Spallationsquellen im epithermischen Bereich ist sehr klein gegenüber der Intensität heutiger Forschungsreaktoren im thermischen Bereich.

Dem Autor ist kein anderes Metallhydrid bekannt, das diese drei Forderungen gleichzeitig erfüllt.

Die Schwingungsspektroskopie mit epithermischen Neutronen liefert Information über das Wasserstoffpotential in dem Energiebereich, in dem die Anregungsenergien liegen. Extrapolationen zu höheren Energien (vgl. S.151f) und auch zu niedrigeren Energien, also zum Grundzustand, sind nicht unbedingt zuverlässig. Wenn man aber genügend Niveaus ausmessen kann, erhält man auf diese Weise schon die wesentlichen Aspekte des Grundzustandes (z.B. die kinetische Energie, siehe S. 187), wenn auch nicht die Einzelheiten: ein Tripelminimum-Potential ist mit unseren spektroskopischen Daten genauso gut vereinbar wie ein Doppelminimum-Potential, siehe S.178.

Bei der Neutronen-Compton-Streuung wird die Impulsverteilung im Grundzustand und damit letzten Endes die Grundzustandswellenfunktion direkt gemessen. Die Neutronen-Compton-Streuung ist also im Prinzip gerade gegenüber dem Boden des Wasserstoffpotentials empfindlich, also dem Bereich des Potentials, wo die Spektroskopie unempfindlich ist; insofern beleuchten beide Methoden verschiedene Aspekte des Wasserstoffpotentials und ergänzen sich gegenseitig. Der konzeptionelle Vorteil der Compton-Streuung ist darin zu sehen, daß die Information über den Wasserstoffgrundzustand und damit über den Potentialboden ohne irgendwelche a priori-Annahmen - also völlig modellunabhängig - gewonnen wird. Im Gegensatz dazu muß man bei der Spektroskopie zunächst einen Potentialansatz machen - was immer mit einer gewissen Willkür verbunden ist -, und dann kann man die Parameter dieses Potentialansatzes optimieren. Als pauschale Aussage zum Grundzustand liefert die Neutronen-Compton-Streuung die kinetische Energie; erfreulicherweise ist die aus den spektroskopischen Daten über unser Doppelminimum-Oszillator-Modell ermittelte kinetische Energie mit diesem direkten experimentellen Wert gut verträglich. Für weitergehende Aussagen zur Grundzustandswellenfunktion und damit - über die auf S.135 erwähnte Radon-Transformation -

zum Potentialboden benötigt man mit exzellenter Statistik gemessene Compton-Streudaten und damit verbunden eine verfeinerte Datenauswertung. Denn wie der Vergleich zwischen dem Kastenoszillator, dem harmonischen Oszillator und unserem Doppelminimum-Oszillator gezeigt hat, sind die Unterschiede in der Impulsverteilung eines Wasserstoffatoms, das in diesen drei Modellpotentialen schwingt, nicht groß. Mit der Meßstatistik der Compton-Profile in Abb. 5.27 ist das z. Zt. aussichtslos. Aber man darf nicht vergessen, daß dies das allererste Neutronen-Compton-Streuexperiment an einem Metallhydrid ist, während wir bei der Aufnahme der spektroskopischen Daten und deren Auswertung auf einen in vielen Jahren angesammelten Erfahrungsschatz zurückgreifen konnten und viel mehr experimentelle Information vorliegt. Die Fortführung der Neutronen-Compton-Streuexperimente an Wasserstoff in Metallen ist also auf jeden Fall sehr lohnenswert, insbesondere im Hinblick darauf, daß das im Erfolgsfall mögliche Ergebnis, nämlich die mikroskopische experimentelle Information über die Grundzustandswellenfunktion von Wasserstoff in Metallen, von großer Bedeutung sein dürfte für das Verständnis etwa von Transporteigenschaften oder auch von elektronischen Eigenschaften (z.B. Supraleitung von PdH).

6. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Diese Arbeit gibt einen umfassenden Überblick über die Anwendung der Neutronenstreutechnik zur Erforschung des mikroskopischen Verhaltens von Wasserstoff in Metallen. Der Welle/Korpuskel-Dualismus des Neutrons kommt dabei voll zum Tragen: Bei der Strukturbestimmung von Metalldeuteriden (kohärente elastische Neutronenstreuung) macht man sich die Welleneigenschaften der Neutronenstrahlung zunutze; die Diffusion von Wasserstoff in Metallen, die mit inkohärenter quasielastischer Neutronenstreuung untersucht wird, kann man halbklassisch als die Wechselwirkung eines Neutronen-Wellenpakets mit einem Proton verstehen, das während der Passage des Wellenpaketes einen Platzwechsel vornimmt; die Neutronen-Compton-Streuung schließlich, die erstmalig an Wasserstoff in Metallen durchgeführt werden konnte, ist ein klassischer Stoßprozeß zweier gleichschwerer Teilchen (Neutron und Proton). Diese verschiedenen Erscheinungsformen des Neutrons mit ihren vielfältigen Aussagemöglichkeiten ergeben sich aus der Verwendung von Neutronen mit sehr stark unterschiedlichen Einfallsenergien, die von 1 meV ("kalte" Neutronen am Flugzeitspektrometer IN5) über 16 meV ("thermische" Neutronen am Dreiachsenspektrometer SV4) und über beispielsweise 160 meV ("heiße" Neutronen am Berylliumfilter-Spektrometer IN1B) bis zu 1600 meV reichen ("epithermische" Neutronen am Flugzeitspektrometer LRMECS der Spallationsneutronenquelle in Argonne).

Aber nicht nur die Sonde - das Neutron -, sondern auch die Probe - der Wasserstoff - hat bei diesen Streuexperimenten herausragende Eigenschaften: die beiden Wasserstoffisotope Protium und Deuterium streuen die eintreffenden Neutronen in völlig unterschiedlicher Art: der dominant inkohärente Neutronenstreuquerschnitt der Protonen erlaubt eine sehr empfindliche Untersuchung von Einzelteilchen-Bewegungseffekten, während die kohärente Neutronenstreuung der Deuteronen für Strukturbestimmungen und für das Studium von kollektiven Wasserstoff-Bewegungsvorgängen ausgenutzt werden kann. In seinem Umfang verblüffend ist der dynamische Bereich, den Wasserstoff in Metallen abdeckt: wir haben in unseren Experimenten Energieüberträge zwischen 0,14 μeV (quasielastische Neutronenstreuung am hochauflösenden Rückstreuspektrometer) und 1,4 eV (Schwingungsspektroskopie mit epithermischen Neutronen) gemessen, also sieben (!) Größenordnungen überstrichen! Das Neutron als Sonde und der Wasserstoff in Metallen als Probe passen also hervor-

ragend zusammen und bilden damit eine fruchtbare Basis für erkenntnisorientierte wissenschaftliche Untersuchungen.

Das Hauptinteresse dieser Arbeit gilt der Dynamik von Wasserstoff in den anwendungstechnisch wichtigen Hydriden intermetallischer Verbindungen. Für die Interpretation der entsprechenden quasielastischen und inelastischen Neutronenstreuexperimente erwies sich die Kenntnis der Struktur der untersuchten Systeme als unerlässlich. Das veranlaßte uns zu Neutronenbeugungsexperimenten an $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{D}_3$ und LaNi_5D_7 . Im letztgenannten Fall konnte die dominante Nickelstreuung durch Isotopensubstitution mit ^{60}Ni unterdrückt werden und die anisotrope Verbreiterung der Bragg-Reflexe modellmäßig in einer entsprechend modifizierten Rietveld-Strukturverfeinerungsprozedur berücksichtigt werden. Unsere Strukturbestimmung von LaNi_5D_7 beendet eine langandauernde Kontroverse über die Struktur dieses Hydrids, das einen Prototyp-Charakter für intermetallische Hydride hat.

Zur Untersuchung der Wasserstoffdiffusion in intermetallischen Hydriden haben wir eine iterative Mehrfachstreuokorrekturprozedur erstellt, die eine zuverlässige Bestimmung des Wasserstoffdiffusionskoeffizienten gestattet, der wegen der Pulverisierung der Probe beim Beladen mit Wasserstoff mit makroskopischen Methoden nicht gemessen werden kann. Die Kenntnis des Diffusionskoeffizienten ist sowohl für Anwendungszwecke wichtig als auch für das Verständnis der Kinetik der Wasserstoffabsorptionsreaktion: man kann nämlich so entscheiden, ob die Wasserstoffdiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist oder nicht. Allerdings mißt man in einem quasielastischen Neutronenstreuexperiment an einem Metallhydrid den Wasserstoff-Tracer-Diffusionskoeffizienten, während die makroskopische Kinetik vom chemischen Diffusionskoeffizienten bestimmt wird. In Zukunft werden mit Sicherheit die Möglichkeiten zur Neutronenspinanalyse erweitert. Dann wäre es interessant, an einem intermetallischen Deuterid kohärente und inkohärente quasielastische Neutronenstreuung durchzuführen und damit sowohl den chemischen als auch den Tracer-Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Ein entsprechendes Experiment an $\alpha'\text{-NbD}_x$ ist soeben erfolgreich durchgeführt worden.

Der Mechanismus der Wasserstoffdiffusion in intermetallischen Hydriden umfaßt drei Arten von Einzelsprüngen: Entkommssprünge aus energetisch tieferen Zwischengitterplätzen, Transportsprünge über die energetisch

höheren Plätze und lokal beschränkte Sprungprozesse, die als Korrelationseffekte - verursacht durch die hohe Wasserstoffkonzentration - zu deuten sind. Es ist uns gelungen, die wesentlichen Gesichtspunkte dieses Diffusionsverhaltens im Falle von $\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{H}_3$ im Rahmen eines phänomenologischen Drei-Zustands-Modells quantitativ zu beschreiben. LaNi_5H_6 , ein Hydrid mit einer ganz anderen Struktur, verhält sich qualitativ ganz ähnlich; daher glauben wir, daß unser Modell eine ziemlich allgemeine Gültigkeit für die Wasserstoff-Diffusion in intermetallischen Hydriden hat. Mit pulverförmigen Proben wird man auf diesem Gebiet nicht weiterkommen; interessant wäre es aber, einmal ein einkristallines intermetallisches α -Phasen-Hydrid zu untersuchen und daran den Wasserstoffsprungprozeß bei niedrigen Konzentrationen, wo Korrelationseffekte keine Rolle spielen, im Detail zu studieren.

Mit der Neutronenschwingungsspektroskopie kann man aus der Symmetrieanfspaltung der Wasserstoffschwingungsbanden Rückschlüsse auf die besetzten Wasserstoffplätze und damit auf die Struktur ziehen. Wenn das zu untersuchende Wasserstoffuntergitter keine Translationssymmetrie aufweist, wie z.B. in den α -Phasen intermetallischer Hydride oder aber in amorphen Hydriden, dann kann die Neutronenschwingungsspektroskopie bezüglich der Strukturbestimmung der ansonsten in dieser Hinsicht natürlich viel leistungsfähigeren Neutronenbeugung überlegen sein. Wir haben auf diese Weise für die α -Phase des LaNi_5/H -Systems nachweisen können, daß zwei Platztypen vom Wasserstoff besetzt werden, nämlich La_2Ni_4 -Oktaeder und La_2Ni_2 -Tetraeder.

Die intermetallischen Hydride stehen zwar im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit, aber wir haben zusätzlich sowohl komplexere Systeme (amorphe Hydride) als auch einfachere Systeme untersucht. Das überraschende Ergebnis unserer quasielastischen Neutronenstreustudie zum H-Diffusionsmechanismus in amorphem $\text{Pd}_{1-x}\text{Si}_x$ ist die Entdeckung zweier deutlich voneinander getrennter Gruppen von Wasserstoffsprungraten anstelle der erwarteten kontinuierlichen Verteilung; der Wasserstoffdiffusionsmechanismus zumindest in diesem Metglas ist sehr ähnlich dem in intermetallischen Hydriden. Es wäre sehr wünschenswert, diese Aussage auch an anderen Metgläsern zu verifizieren. Erste schwingungsspektroskopische Ergebnisse für $\text{Pd}_{1-x}\text{Si}_x\text{H}_y$ deuten auf die Besetzung von Oktaeder- und Tetraederplätzen hin. Auf diesem Gebiet, der Dynamik von Wasserstoff in amorphen Metallen und auch in ungeordneten Legierungen, sind mit-

hilfe der quasielastischen Neutronenstreuung und mithilfe der Neutronenschwingungsspektroskopie in nächster Zeit noch viele aufschlußreiche Ergebnisse zu erzielen.

Für die Neutronenstreuung an Metall/Wasserstoff-Systemen haben sich mit der kürzlichen Inbetriebnahme von Spallationsneutronenquellen neue Gebiete erschlossen. Wir haben davon Gebrauch gemacht und für β -V₂H erstmalig an einem Metallhydrid wohldefinierte Schwingungsbanden und damit ein wohldefiniertes Wasserstoffpotential bei Energien oberhalb von 1 eV gefunden. Die höchste Anregung, die wir beobachtet haben, ist eine Anregung 14. Ordnung bei 1380 meV. Mithilfe einer einzigartigen Probe, eines selbstpräparierten β -V₂H-Eindomänen-Einkristalls, konnten wir - ebenfalls erstmalig - die Normalschwingungsrichtungen von Wasserstoff in einem Metall bestimmen. Das Wasserstoffpotential in der (100)-Richtung in V₂H läßt sich beschreiben als die Überlagerung einer Parabel und einer Gauß-Kurve; für die Wasserstoffschwingung in diesem Potential konnten wir die Schrödinger-Gleichung exakt lösen und dadurch die Grundzustandswellenfunktion ermitteln.

Mit derselben Probe haben wir das erste Neutronen-Compton-Streuexperiment an einem Metallhydrid durchgeführt. Bei dieser neuartigen Neutronenstreutechnik wird die Impulsverteilung und damit (bei tiefen Temperaturen) die Grundzustandswellenfunktion gemessen. Die so ermittelte kinetische Energie des Wasserstoffs ist erfreulicherweise in guter Übereinstimmung mit der kinetischen Energie, die wir aus der spektroskopisch ermittelten Grundzustandswellenfunktion berechnen. Die Leistungsfähigkeit der Neutronen-Compton-Streuung läßt sich nach diesem allerersten Experiment noch nicht abschließend beurteilen; sollte es mit verbesserter Meßstatistik und verfeinerter Datenauswertung gelingen, die Grundzustandswellenfunktion direkt experimentell zu bestimmen, wäre das ein enormer Fortschritt für das grundlegende mikroskopische Verständnis von Metall/Wasserstoff-Systemen, z.B. im Hinblick auf Transporteigenschaften und wohl auch im Hinblick auf elektronische Eigenschaften, etwa die Supraleitung. Die Streuung epithermischer Neutronen an Wasserstoff in Metallen (Neutronenschwingungsspektroskopie und Neutronen-Compton-Streuung) ist ein hochaktuelles Gebiet, auf dem in nächster Zeit wichtige physikalische Erkenntnisse zu erwarten sind.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1.1 T. Graham, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) 156, 415 (1866)
- 1.2 H.G. Nelson in C.L. Briant und S.K. Banerji (Hrsg.), "Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 25: Embrittlement of Engineering Alloys", p. 275, Academic Press, New York 1983
- 1.3 R. Dutton, Int. J. Hydrogen Energy 9, 147 (1984)
- 1.4 H.C. Rogers, Science 159, 1057 (1968)
- 1.5 W.B. McPherson, "Hydrogen Embrittlement-Potential Shuttle Impact", NASA TMX-64, S. 521, National Aeronautics and Space Administration, Washington DC 1969
- 1.6 J. Schlaich, K. Kordina und H.J. Engell, "Teileinsturz der Kongreßhalle Berlin - Schadensursachen, Zusammenfassendes Gutachten", Beton- und Stahlbetonbau 12, 281 (1980)
- 1.7 H. Buchner und H. Säufferer, "Entwicklungstendenzen von wasserstoff-getriebenen Fahrzeugen mit Hydridspeichern", Automobiltechnische Zeitschrift 79 (Nr. 2), 1 (1977)
- 1.8 D. Richter in "Neutron Scattering and Muon Spin Rotation", Springer Tracts in Modern Physics Vol. 101, Springer-Verlag, Berlin 1983
- 1.9 E. Wicke, H. Brodowsky und H. Züchner in G. Alefeld und E. Völkl (Hrsg.), "Hydrogen in Metals II", Springer Tracts in Applied Physics Vol. 29, Springer-Verlag, Berlin 1978
- 1.10 W.D. Williams, E.F.W. Seymour und R.M. Cotts, J. Magn. Reson. 31, 271 (1978);
E.F.W. Seymour, J. Less-Common Met. 88, 323 (1982)
- 1.11 G.E. Bacon, "Neutron Diffraction", Clarendon Press, Oxford 1975
- 1.12 D. Fruchart, J.L. Soubeyroux und R. Hempelmann, J. Less-Comm. Met. 99, 307 (1984)
- 1.13 P. Thompson, J.J. Reilly, L.M. Corliss, J.M. Hastings und R. Hempelmann, J. Phys. F, 16, 675 (1986)
- 1.14 T. Springer, "Quasielastic Neutron Scattering for the Investigation of Diffusive Motions in Solids and Liquids", Springer Tracts in Modern Physics, Vol 64, Springer, Berlin 1972
- 1.15 R. Hempelmann, D. Richter, R. Pugliesi und L.A. Vinhas, J. Phys. F 13, 59 (1983)
- 1.16 R. Hempelmann, D. Richter und A. Heidemann, J. Less-Comm. Met. 88, 343 (1982)
- 1.17 D. Richter, R. Hempelmann und R. Bowman, in L. Schlapbach (Hrsg.), "Hydrogen in Intermetallic Compounds", Topics in Applied Physics Vol. , Springer, Berlin 1986

- 1.18 R. Kirchheim, F. Sommer und G. Schluckebier, Acta Met. 30, 1059 (1982)
- 1.19 S.T. Lovesey, "Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter", Clarendon Press, Oxford 1984
- 1.20 R. Hempelmann und J.J. Rush, "Neutron Vibrational Spectroscopy of Disordered Metal Hydrogen Systems", in G. Bambskidis and R.C. Bowman (Hrsg.), Proc. NATO-ASI "Amorphous Hydrides", Rhodos 1985, Plenum Press, New York 1986
- 1.21 R. Hempelmann, D. Richter und D.L. Price, zur Veröffentlichung eingereicht bei Phys. Rev. Lett.
- 1.22 G.L. Squires, "Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering", Cambridge University Press 1978
- 1.23 B.T.M. Willis (Hrsg.), "Chemical Application of Thermal Neutron Scattering", Oxford University Press 1973
- 1.24 R.E. Lechner und C. Rickel, "Anwendungen der Neutronenstreuung in der Chemie", Akademische Verlagsgesellschaft, Wiesbaden 1982, und "Applications of Neutron Scattering in Chemistry" in "Neutron Scattering and Muon Spin Rotation", Springer Tracts in Modern Physics Vol. 101, Springer-Verlag, Berlin 1983

- 2.1 T. Mayer-Kuckuck, "Physik der Atomkerne", Teubner Verlag, Stuttgart 1974
- 2.2 C.G. Windsor, "Pulsed Neutron Scattering", Taylor & Francis LTD, London 1981
- 2.3 "Workshop on beam definition devices: Neutron Monochromators, Mirrors, Polarizers, Choppers", 9.-10.7.1983, Institut für Festkörperforschung der KFA Jülich
- 2.4 H. Maier-Leibnitz und T. Springer, Annual Review of Nuclear Science 16, 207 (1966)
- 2.5 O. Schärpf in J. Faber (Hrsg.), Proc. AIP Conference No. 89 "Neutron Scattering 1981" (Argonne National Laboratory); O. Schärpf in Proc. IAEA-Conf. "Neutron Scattering in the 'Nineties", Jülich 1985, IAEA, Wien 1985
- 2.6 A. Freund, Nucl. Instrum. Meth. 124, 93 (1975); A. Freund und B. Forsyth in G. Kostorz (Hrsg.), "Neutron Scattering in Materials Science", Academic Press, New York 1978, J.M. Welter und G. Jungerberg in Proc. IAEA-Conf. "Neutron Scattering in the 'Nineties", Jülich 1985, IAEA, Wien 1985
- 2.7 K. Boden und J.K. Fremery, J. Phys. E11, 106 (1978)
- 2.8 S. Hautecler, E. Legrand, L. Vansteelandt, P.D. 'Hooghe, G. Rooms, A. Seeger, W. Schall und G. Gobert in "Neutron Scattering in the 'Nineties", Proc. IAEA Conf. in Jülich 1985, IAEA, Wien 1985

- 2.9 B. Maier (Hrsg.), Neutron Research Facilities at the ILL High Flux Reactor, Institut Laue-Langevin, Grenoble (France) 1983
- 2.10 R. Scherm und H. Stiller (Hrsg.), Proc. Workshop "Neutron Scattering Instrumentation SNQ", Maria Laach 1984, Jül-Bericht 1954, Jülich 1984
- 2.11 Proc. IAEA-Conference "Neutron Scattering in the 'Nineties", Jülich 1985, IAEA, Wien 1985
- 2.12 D.L. Price, J.M. Carpenter, C.A. Pelizzarri, S.K. Sinha, I. Breshof and G.E. Ostrowski in "Proceedings of the Sixth Meeting of the International Collaboration on Advanced Neutron Sources, Argonne National Laboratory, June 1982, Argonne National Laboratory Report No. ANL-82-80, S. 207-215
- 2.13 M. Birr, A. Heidemann and B. Alefeld, Nucl. Instr. Meth. 95, 435 (1971);
A. Heidemann, Z. Physik 283, 208 (1970)
- 2.14 B. Alefeld, Kerntechnik 14, 15 (1972)
- 2.15 T. Springer, Naturwissenschaften 72, 180 (1985)
- 2.16 R. Schätzler, H. Wyrwich, J. Chatzipetros, O. Kirsch, W. Noack, R. Hempelmann und D. Richter, Proc. IAEA-Conf. "Neutron Scattering in the 'Nineties", Jülich 1985, IAEA, Wien 1985
- 2.17 R. Gähler, Privatmitteilung 1984
- 2.18 J.W. White and C.G. Windsor, "Neutron scattering - modern techniques and their scientific impact", Rep. Prog. Phys. 47, 707 (1984)
- 3.1 B.T.M. Willis and A.W. Pryor, "Thermal Vibrations in Crystallography", Cambridge University Press 1975
- 3.2 G. Will, B.C. Frazer und D.E. Cox, Acta Cryst. 19, 854 (1965)
- 3.3 H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2, 65 (1969)
- 3.4 M.J. Cooper, K.D. Rouse and M. Sakata, Z. Kristallographie 157, 101 (1981)
- 3.5 G. Will, E. Jansen und W. Schäfer in J. Faber (Hrsg.), Proc. AIP-Conf. No. 89 "Neutron Scattering 1981", Argonne National Laboratory 1981, American Institute of Physics, New York 1982
- 3.6 G. Cagliotti, A. Paoletti und F.P. Ricci, Nucl. Instrum. Methods 3, 223 (1958)
- 3.7 R.A. Young and D.B. Wiles, J. Appl. Cryst. 15, 430 (1982)
- 3.8 E. Prince, J. Appl. Cryst. 14, 157 (1981)

- 3.9 R.M. Waterstrat, B.N. Das und P.A. Beck, TransAIME 224, 512 (1962)
- 3.10 H. Österreicher und H. Bittner, Mat. Res. Bull 13, 697 (1978)
- 3.11 D. Shaltiel, J. Less-Common Met. 62, 407 (1978)
- 3.12 T. Gamo, Y. Moriwaki, T. Yamashita und M. Fukuda, Synopses 1976 Autumn Meet. of the Japan Institute of Metals, Japan Institute of Metals, Sendai, 1976, S. 307;
T. Yamashita, T. Gamo, Y. Moriwaki und M. Fukuda, Nippon Kinzoku Gakkaishi 41, 148 (1977)
- 3.13 R. Hempelmann, Dissertation, Münster 1980
- 3.14 S. Suda, N. Kobayashi und K. Yoshida, J. Less-Comm. Met. 73, 119 (1980)
- 3.15 T. Gamo, Y. Moriwaki, N. Yanagihara und I. Iwaki, J. Less-Comm. Met. 89, 495 (1983)
- 3.16 J. Töpler, O. Bernauer und H. Buchner 74, 385 (1980)
- 3.17 O. Bernauer, Deutsches Patent P3139368.3 (27.1.1983); Deutsches Patent P32100381.6 (15.5.1983)
- 3.18 Y. Machida, T. Yamadaya und M. Assanuma in A.F. Andresen und A.J. Maeland (Hrsg.), Proc. Int. Symp. on Hydrides for Energy Storage, Geilo 1977, Pergamon Press, Oxford 1978, S. 329
- 3.19 T. Gamo, Y. Moriwaki, N. Yanagihara, T. Yamashita und T. Iwaki, Natl. Techn. Rep. (Matsushita Electr. Ind. Co., Osaka) 25, 941 (1979)
- 3.20 J. Töpler, O. Bernauer und H. Buchner in "Entwicklungslinie in Kraftfahrzeugtechnik und Straßenverkehr, Forschungsbilanz", Bundesminister für Forschung und Technologie, TÜV Rheinland, Köln 1979
- 3.21 J. Töpler, O. Bernauer, D. Noréus, R. Hempelmann und D. Richter, unveröffentlicht
- 3.22 R. Hempelmann und G. Hilscher, J. Less-Common Met. 74, 103 (1980)
- 3.23 R. Hempelmann, E. Wicke, G. Hilscher und G. Wiesinger, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87, 48 (1983)
- 3.24 M. Arita, N. Takashima, Y. Ichinose und M. Someno, Z. Metallkd. 72, 238 (1981)
- 3.25 L. Schlapbach, J. Less-Common Met. 89, 37 (1983)
- 3.26 G. Sicking, P. Albers und E. Magomedbekov, J. Less-Common Met. 89, 373 (1983)
- 3.27 G. Sicking, E. Magomedbekov und R. Hempelmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85, 686 (1981)

- 3.28 A. Raoult und J.P. Sénateur, Privatmitteilung, 1983
- 3.29 P. Rhodes und E.P. Wohlfahrt, Proc. Royal Soc. London Ser. A 273, 247 (1963); E.P. Wohlfahrt, J. Magn. Magn. Mater. 7, 113 (1978)
- 3.30 N.F.M. Henry und K. Lonsdale (Hrsg.), International Tables for X-ray Crystallography Vol. I, Kynoch Press, Birmingham 1969
- 3.31 J.J. Didisheim, K. Ivon, D. Shaltiel und P. Fischer, Solid State Commun. 31, 47 (1979)
- 3.32 R. van Houten und S. Bartram, Metall. Trans. 2, 577 (1971)
- 3.33 A. Pebler und E.A. Gulbransen, Trans. Metall. Soc. AIME 239, 1593 (1967)
- 3.34 D. Fruchart, A. Raoult, C.B. Shoemaker und D.P. Shoemaker, J. Less-Common Met. 73, 363 (1980)
- 3.35 D.P. Shoemaker und C.B. Shoemaker, J. Less-Common Met. 68, 43 (1979)
- 3.36 D.G. Westlake, J. Less-Common Met. 90, 251 (1983)
- 3.37 A.C. Switendick, Z. Phys. Chem. NF 117, 89 (1979)
- 3.38 A.V. Irodova, V.P. Glazkov, V.A. Somenkov und S.Sh. Shilstein, J. Less-Common Met. 77, 89 (1981);
A.V. Irodova, D.A. Lavrova, G.V. Laskova und L.N. Padurets, Sov. Phys.-Solid State 24, 22 (1982)
V.A. Somenkov und A.V. Irodova, J. Less-Common Met. 101, 481 (1984)
- 3.39 J.H.N. van Vucht, F.A. Kuipers und H.C.A.M. Bruning, Philips Res. Repts. 25, 133 (1970)
- 3.40 H.H. van Mal, Philips Res. Repts. Suppl. 1976 No. 1
- 3.41 J.J. Reilly und R.H. Wiswall, Inorg. Chem. 13, 218 (1974)
- 3.42 L. Schlapbach, A. Seiler, F. Stucki und H.C. Siegmann, J. Less-Common Met. 73, 145 (1980)
- 3.43 F.D. Godell und P.S. Rudman, J. Less-Common Met. 89, 117 (1983)
- 3.44 A. Biris, R.V. Bucur, P. Ghete, E. Indrea und D. Lupu, J. Less-Comm. Met. 49, 477 (1976)
- 3.45 O. Boser, J. Less-Common Met. 46, 91 (1976)
- 3.46 S. Tanaka, S.D. Clewley und T.B. Flanagan, J. Catalysis 51, 9 (1978)
- 3.47 S. Tanaka und T.B. Flanagan, J. Less-Common Met. 51, 79 (1977)
- 3.48 B.S. Bowerman, C.A. Wulff und T.B. Flanagan, Z. Phys. Chem. NF 116, 197 (1979)

- 3.49 T.B. Flanagan, C.A. Wulff und B.S. Bowerman, J. Solid State Chem. 34, 215 (1980)
- 3.50 J.F. Lynch und J.J. Reilly, J. Less-Common Met. 27, 225 (1982)
- 3.51 D. Ohlendorf und H. Flotow, J. Chem. Phys. 73, 2987 (1980)
- 3.52 L. Schlapbach, J. Phys. F 10, 2477 (1980)
- 3.53 J.C. McCue, J. Less-Common Met. 74, 333 (1980)
- 3.54 I. Sheft, D.M. Gruen und G.J. Lamich, J. Less-Common Met. 74, 401 (1980)
- 3.55 M.H.J. van Rijswick in A.F. Andresen und A.J. Maeland (Hrsg.), Proc. Int. Symp. "Hydrides for Energy Storage", Geilo 1977, S. 261, Pergamon Press, Oxford 1978
- 3.56 C.J.M. Northrup und A.A. Heckers, J. Less-Common Met. 74, 419 (1980)
- 3.57 P. Fischer, A. Furrer, G. Busch und L. Schlapbach, Helv. Phys. Acta 50, 421 (1977)
- 3.58 R. Hempelmann, D. Richter, G. Eckold, J.J. Rush, J.M. Rowe und M. Montoya, J. Less-Common Met. 104, 1 (1984)
- 3.59 J.F. Lakner, F.S. Uribe und S.A. Steward, J. Less-Common Met. 74, 13 (1980)
- 3.60 A. Percheron-Guégan, C. Lartigue, J.C. Achard, P. Germi und F. Tasset, J. Less-Common Met. 74, 1 (1980)
- 3.61 A.L. Bowman, J.L. Anderson und N.G. Nereson, Proc. 10th Rare Earth Res. Conf., Carefree, Arizona 1973
- 3.62 A.F. Andresen in A.F. Andresen und A.J. Maeland (Hrsg.), Proc. Int. Symp. "Hydrides for Energy Storage", Geilo 1977, S. 61, Pergamon Press, Oxford 1978
- 3.63 D. Noréus, L.G. Olsson und P.E. Werner, J. Phys. F 13, 715 (1983)
- 3.64 C. Lartigue, A. Percheron-Guégan, J.C. Achard und J.L. Soubeyroux, J. Less-Common Met. 113, 127 (1985)
- 3.65 J.C. Achard, C. Lartigue, A. Percheron-Guégan und F. Tasset, ILL Experimental Reports 1983
- 3.66 K. Iyon, J. Less-Common Met. 103, 53 (1984)
- 4.1 L. van Hove, Phys. Rev. 95, 249 (1954)
- 4.2 C.T. Chudley und R.J. Elliott, Proc. Phys. Soc. London 77, 353 (1961)

- 4.3 Eine lesenswerte Einführung in stochastische Prozesse findet sich in H. Haken, "Synergetik", Springer-Verlag, Berlin 1982
- 4.4 J.M. Rowe, J.J. Rush, L.A. de Graaf und G.A. Ferguson, Phys. Rev. Lett. 29, 1250 (1972)
- 4.5 D. Richter und T. Springer, Phys. Rev. B18, 126 (1978)
- 4.6 K.S. Singwi und A. Sjölander, Phys. Rev. 119, 863 (1960),
- 4.7 siehe z.B. W. Press, "Single-Particle Rotations in Crystals", Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 92, Springer, Berlin 1981
- 4.8 A.J. Leadbetter und R.E. Lechner in J.N. Sherwood (Hrsg.), The Plastically Crystalline State, John Wiley & Sons, New York 1979
- 4.9 D. Richter, R. Hempelmann und L.A. Vinhas, J. Less-Common Met. 88, 353 (1982)
- 4.10 M.W. Johnson, AERE Harwell Report R7682 (1974)
- 4.11 D. Noréus, L.G. Olsson und U. Dahlborg, Chem. Phys. Lett. 67, 432 (1979)
- 4.12 E. Lebsanft, D. Richter und J. Töpler, Z. Phys. Chem. NF 116, 175 (1979)
- 4.13 T.K. Halstead, J. Solid State Chem. 11, 114 (1974)
- 4.14 T.K. Halstead, N.A. Abood und K.H.J. Buschow, Solid State Commun. 19, 425 (1976)
- 4.15 Ye. F. Khodosov, A.I. Linnik, G.F. Kobzenko und V.G. Ivanchenko, Fiz. Met. Metalloved. 44, 433 (1977) (Phys. Met. Metallogr. (UdSSR) 44, 178 (1978))
- 4.16 R.C. Bowman, D.M. Gruen und M.H. Mendelsohn, Solid State Commun. 32, 501 (1979)
- 4.17 R.F. Karlicek und I.J. Lowe, J. Less Common Met. 73, 219 (1980)
- 4.18 H. Chang, I.J. Lowe und R.F. Karlicek in E.N. Kaufmann und G.K. Shenoy (Hrsg.), Nuclear and Electron Resonance Spectroscopies Applied to Materials Science, North-Holland, Amsterdam 1981, S. 331
- 4.19 J. Völkl und G. Alefeld in G. Alefeld und J. Völkl (Hrsg.), Hydrogen in Metals I, Topics in Applied Physics Vol. 28, Springer-Verlag, Berlin 1978
- 4.20 J. Töpler, E. Lebsanft und R. Schätzler, J. Phys. F8, L25 (1978)
- 4.21 E. Lebsanft, D. Richter und J. Töpler, J. Phys. F9, 1057 (1979)
- 4.22 R.C. Bowman und W.E. Tadlock, Solid State Commun. 32, 313 (1979)
- 4.23 R.C. Bowman und J.R. Johnson, J. Less-Common Met. 73, 254 (1980)
- 4.24 J. Töpler, H. Buchner, H. Säufferer, K. Knorr und W. Prandl, J. Less-Common Met. 88, 397 (1982)

- 4.25 J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, Oxford 1975, S. 91
- 4.26 V. Shitikov, G. Hilscher, H. Stampfl und H. Kirchmayr, J. Less-Common Met. 102, 29 (1984)
- 4.27 J.J. Reilly in A.F. Andresen und A.J. Maeland (Hrsg.), Proc. Int. Symp. on Hydrides for Energy Storage, Geilo 1977, Pergamon Press, Oxford 1978, S. 301
- 4.28 J. Völkl und G. Alefeld in A.S. Nowick und J.J. Burton (Hrsg.), Diffusion in Solids, Academic Press, London 1975, S. 232
- 4.29 U. Potzel, R. Raab, J. Völkl, H. Wipf, A. Magerl, D. Salomon und G. Wortmann, J. Less-Common Met. 101, 343 (1984)
- 4.30 J.W. Haus und K.W. Kehr, Solid State Commun. 26, 753 (1978)
- 4.31 K.W. Kehr, R. Kutner und K. Binder, Phys. Rev. B23, 4931 (1981)
- 4.32 T.R. Waite, Phys. Rev. 107, 471 (1957)
- 4.33 G. Sickling, E. Magomedbekov und R. Hempelmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85, 686 (1981)
- 4.34 M. Arita, N. Takashima, Y. Ichinose und M. Someno, Z. Metallkd. 72, 238 (1981)
- 4.35 J.C. Achard, C. Lartigue, A. Percheron-Guégan, A.J. Dianoux und F. Tasset, J. Less-Common Met. 88, 89 (1982)
- 4.36 C. Lartigue, A. Percheron-Guégan, J.C. Achard, M. Bée und A.J. Dianoux, J. Less-Common Met. 101, 391 (1984)
- 4.37 G. Eckold, K. Funke, K. Kalus und R.E. Lechner, J. Phys. Chem. Solid 37, 1097 (1976)
- 4.38 G. Driesen, D. Richter und R. Hempelmann, in C. Janot, W. Petry, D. Richter und T. Springer (Hrsg.), "Atomic Transport and Defects in Metals by Neutron Scattering", Proceedings in Physics, Vol. 10, Springer, Berlin 1986
R. Hempelmann, G. Driesen und D. Richter, in G. Bambakidis und R.C. Bowman (Hrsg.), Proc. NATO-ASI "Amorphous Hydrides", Rhodes 1985; Plenum Press, New York 1986
D. Richter, G. Driesen und R. Hempelmann, Phys. Rev. Lett. 57, 731 (1986)
- 4.39 B.S. Berry und W.C. Pritchett, Scripta Met. 15, 637 (1981) und Phys. Rev. B24, 2299 (1981)
- 4.40 A.H. Verbruggen, R.C. van den Heuvel, R. Griessen und H.U. Künzi, Scripta Met. 19, 323 (1985)
- 4.41 U. Stolz, R. Kirchheim, J.E. Sadoc und M. Laridjani, J. Less-Common Met. 103, 81 (1984)
- 4.42 V. Lottner, J.W. Haus, A. Heim und K.W. Kehr, J. Phys. Chem. Solids 40, 557 (1975)

- 4.43 Y. Gefen, A. Aharony und S. Alexander, Phys. Rev. Lett. 50, 77 (1983)
 - 4.44 R.C. Bowman, A.J. Maeland und W.K. Rhim, Phys. Rev. B26, 6362 (1982)
 - 4.45 R.C. Bowman, J.S. Cantrell, A. Attala, D.E. Etter, B.D. Craft, J.E. Wagner und W.L. Johnson, J. Non-Crystalline Solids 61+62, 649 (1984)
 - 4.46 F.E. Spada, H. Oesterreicher, R.C. Bowman und M.P. Guse, Phys. Rev. B30, 4909 (1984)
-
- 5.1 T. Springer und D. Richter in K. Sköld und D.L. Price. (Hrsg.), Methods on Experimental Physics, Academic Press, New York 1986
 - 5.2 S.M. Shapiro, D. Richter, Y. Noda und H. Birnbaum, Phys. Rev. B23, 1594 (1981)
 - 5.3 U. Buchenau, H.R. Schober, J.M. Welter, G. Arnold und R. Wagner, Phys. Rev. B27, 955 (1983)
 - 5.4 W. Bührer, A. Furrer, W. Hälg und L. Schlapbach, J. Phys. F9, L141 (1979)
 - 5.5 V. Lottner, H.R. Schober und W.J. Fitzgerald, Phys. Rev. Lett. 42, 1162 (1979)
 - 5.6 siehe z.B. A. Messiah, "Quantum Mechanics", North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1972
 - 5.7 V.F. Turckin, "Slow Neutrons", Israel Program for Scientific Translations, Sivan Press, Jerusalem 1965, S. 43
 - 5.8 M. Abramowitz und I.A. Stegun, Handbook of Mathematical Functions, Dover Publications, New York 1972
 - 5.9 D.I. Blochinzew, "Grundlagen der Quantenmechanik", Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a.M. 1977
 - 5.10 T. Springer in G. Alefeld und E. Völkl (Hrsg.), "Hydrogen in Metals I", Springer Tracts in Applied Physics Vol. 28, Springer-Verlag, Berlin 1978
 - 5.11 B. Dorner und A. Griffin, J. Chem. Phys. 78, 890 (1983)
 - 5.12 R. Hempelmann, D. Richter und A. Kollmar, Z. Phys. B44, 159 (1981)
 - 5.13 J. Howard und Th.C. Waddington, "Molecular Spectroscopy with Neutrons", in R.J.H. Clark und R.E. Hester (Hrsg.), Advances in Infrared and Raman Spectroscopy Vol. 7, Heyden, London 1980
 - 5.14 D. Noréus, K. Janssen und M. Nygren, Proc. Int. Meeting "Hydrogen in Metals", Belfast 1985, Z. Phys. Chem. NF, erscheint demnächst

- 5.15 D. Noréus, Privatmitteilung, 1986
- 5.16 A.H. Compton, Phys. Rev. 21, 207 und 483 (1923)
ibidem 22, 409 (1923);
P. Debye, Phys. Zeit. 24, 165 (1923)
- 5.17 P.C. Hohenberg und P.M. Platzmann, Phys. Rev. 152, 198 (1966)
- 5.18 B. Williams (Hrsg.), "Compton Scattering", McGraw-Hill, New York 1977
- 5.19 R.O. Hilleke, P. Chaddah, R.O. Simmons, D.L. Price und S.K. Sinha, Phys. Rev. Lett. 52, 847 (1984)
- 5.20 S. Ikeda und N. Watanabe, KENS-Report V, S. 176, KEK Progress Report 84-2, Tsukuba 1984
- 5.21 J. Radon, Ber. Verk. Sachs. Akad. 69, 262 (1917)
- 5.22 D. Ludwig, Commun. Pure Appl. Math. 19, 49 (1966)
- 5.23 G. Reiter und R. Silver, Phys. Rev. Lett. 54, 1047 (1985)
- 5.24 G.H. Lander und V.J. Emery (Hrsg.), Proc. Shelter Island Workshop on "Scientific Opportunities with Advanced Facilities for Neutron Scattering", Okt. 1984, National Technical Information Center, U.S. Dept. of Commerce, Springfield, VA 22161 (1985)
- 5.25 D.K. Ross, P.F. Martin, W.A. Oates und R. Khoda Bakhsh, Z. Phys. Chem. NF 144, 221 (1979)
- 5.26 H. Sugimoto und Y. Fukai, J. Phys. Soc. Jpn. 51, 2554 (1982);
J. Phys. F11, L137 (1981), J. Phys. Soc. Jpn. 50, 3709 (1981)
- 5.27 W. Kley und W. Drechsel, Rep. EUR 5615e, 1977 (EWG-Kommission, Luxemburg)
- 5.28 D.K. Ross, Internal Prog. Rep. 80-04, 1980 (Universität Birmingham), Privatmitteilung 1982
- 5.29 J.C. Achard, C. Lartigue, A. Percheron-Guégan, A.J. Dianoux und F. Tasset, J. Less-Common Met. 88, 251 (1982)
- 5.30 D.K. Ross, Proc. Int. Meeting Hydrogen in Metals, Belfast 1985, Z. Phys. Chem. NF, erscheint demnächst
- 5.31 J. Eckert, J.A. Goldstone und D. Richter, J. Phys. F11, L101 (1981)
- 5.32 S.M. Shapiro, F. Reidinger und J.F. Lynch, J. Phys. F12, 1869 (1982)
- 5.33 J.J. Rush, J.M. Rowe und A.J. Maeland, J. Phys. F10, L283 (1980)
- 5.34 S.J.C. Irvine, D.K. Ross, I.R. Harris und J.D. Browne, J. Phys. F14, 2881 (1984)
- 5.35 T. Kajitani, H. Kaneko und M. Hirabayashi, Sci. Rep. Res. Inst., Tohoku Univ., Ser. A29, 210 (1981)

- 5.36 M.J. Benham, J.D. Browne und D.K. Ross, J. Less-Common Met. 103, 71 (1984)
- 5.37 A.F. Andresen, K. Otnes und A.J. Maeland, J. Less-Common Met. 89, 201 (1983)
- 5.38 H. Kaneko, T. Kajitani, M. Hirabayashi, M. Uens und K. Suzuki, J. Less-Common Met. 89, 237 (1983)
- 5.39 R. Hempelmann und E. Wicke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81, 425 (1977)
- 5.40 R. Hempelmann, D. Ohlendorf und E. Wicke, Proc. Int. Symp. "Hydrides for Energy Storage", Geilo 1977, S. 407, Pergamon Press, Oxford 1978
- 5.41 G. Hilscher, G. Wiesinger und R. Hempelmann, J. Phys. F11, 2161 (1981)
- 5.42 D. Inkinen und P. Suortti, Ann. Acad. Sci. Fenn. A6, Nr. 147, 1 (1964)
- 5.43 M.J. Cooper und R.I. Taylor, Acta Cryst. A25, 714 (1969)
- 5.44 H.W.T. Barron und T. Smith, J. Phys. Chem. Solids 27, 1951 (1966)
- 5.45 I. Jacob, J. Less-Common Met. 89, 309 (1983)
- 5.46 H. Behr, H. Metzger und J. Peisl, J. Less-Common Met. 88, 159 (1982)
- 5.47 J.J. Rush, J.M. Rowe und D. Richter, Z. Phys. B55, 283 (1984)
- 5.48 siehe die Zitate in B. Stritzker und H. Wühl, in G. Alefeld und J. Völkl (Hrsg.), "Hydrogen in Metals II", Topics in Applied Physics, Vol. 29, Springer, Berlin 1978, S. 243
- 5.49 R.J. Miller und C.B. Satterthwaite, Phys. Rev. Lett. 34, 144 (1975)
- 5.50 E. Wicke, J. Less-Common Met. 101, 17 (1984); J. Blaurock, Dissertation, Münster 1985
- 5.51 B.N. Ganguly, Z. Phys. 265, 433 (1973), Phys. Rev. Lett. B14, 3848 (1976)
- 5.52 D.A. Papaconstantopoulos und B.M. Klein, Phys. Rev. Lett. 35, 110 (1975); D.A. Papaconstantopoulos, B.M. Klein, E.N. Economu und L.L. Boyer, Phys. Rev. B17, 141 (1978)
- 5.53 A. Magerl, N. Stump, H. Wipf und G. Alefeld, J. Phys. Chem. Solids 38, 683 (1977)
- 5.54 R. Lässer, Z. Phys. Chem. NF 143, 23 (1985)
- 5.55 W.A. Oates, R. Lässer, T. Kuji und T.B. Flanagan, J. Phys. Chem. Solids 1986, erscheint demnächst

- 5.56 D. Richter, R. Hempelmann, J.J. Rush, J.M. Rowe, J. Eckert, J.A. Goldstone und D. Tonks, in C. Janot, W. Petry, D. Richter und T. Springer (Hrsg.), "Atomic Transport and Defects in Metals by Neutron Scattering", Proceedings in Physics, Vol. 10, Springer, Berlin 1986
- 5.57 J.M. Rowe, J.J. Rush, H.G. Smith, M. Mostoller und H.E. Flotow, Phys. Rev. Lett. 33, 1297 (1974)
- 5.58 C.J. Glinka, J.M. Rowe, J.J. Rush, G.G. Libowitz und A. Maeland, Solid State Commun. 22, 541 (1977)
- 5.59 P. Vorderwisch, S. Hautcler und W. Wegener, J. Less-Common Met. 74, 117 (1980)
- 5.60 V. Lottner, A. Kollmar, T. Springer, W. Kress, H. Bilz und W.D. Teuchert, in M. Balkanski (Hrsg.), Lattice Dynamics, Flammarion, Paris 1978, S. 247
- 5.61 N. Stump, G. Alefeld und D. Toechatti, Solid State Commun. 19, 805 (1976)
- 5.62 D. Richter, J. Less-Common Met. 89, 293 (1983)
- 5.63 T. Schober und H. Wenzl in G. Alefeld und J. Völkl (Hrsg.), "Hydrogen in Metals II", Springer Tract in Applied Physics, Vol.29, Springer, Berlin 1978
- 5.64 J. Eckert, J.A. Goldstone, D. Tonks und D. Richter, Phys. Rev. B27, 1980 (1983)
- 5.65 F. Ducastelle, R. Candron und P. Costa, J. Phys. Chem. Solids 31, 1247 (1970)
- 5.66 T. Schober und H. Wenzl, Scri. Metall 10, 819 (1976)
- 5.67 S. Ikeda, N. Watanabe und K. Kai, Physica 120B, 131 (1983)
- 5.68 K.M. Ho, H.J. Tao und X.Y. Zhu, Phys. Rev. Lett. 53, 1586 (1984)
- 5.69 G. Reiter, Privatmitteilung 1984
- 5.70 H. Asamo, Y. Abe und M. Hirabayashi, J. Phys. Soc. Japan 41, 974 (1976)
- 5.71 D. Klauder, V. Lottner und H. Scheuer, Solid State Commun. 32, 617 (1979)
- 5.72 A. Klamt, J. Phys. F17, L1 (1986)
- 5.73 für einen Überblick siehe z.B. R. Hempelmann, "Diffusion of Hydrogen in Metals", J. Less-Common Met. 101, 69 (1984)
- 5.74 D. Ohlendorf und E. Wicke, J. Phys. Chem. Solids 40, 721 (1979)
- 5.75 A.D. Taylor, R.A. Robinson und P.A. Seeger, Nucl. Instr. Methods in Phys. Research 224, 133 (1984)

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. E. Wicke danke ich herzlich für seine Empfehlung, Mitarbeiter am Jülicher Institut für Festkörperforschung zu werden sowie für sein stets wohlwollendes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. T. Springer bin ich für die großzügige Förderung meiner Untersuchung und für zahlreiche wertvolle Hinweise dankbar.

Herrn Prof. Dr. M. Zeidler habe ich für die freundliche Aufnahme im Aachener Physikalisch-Chemischen Institut und für viele interessante Gespräche zu danken.

Ein ganz besonderes Dankeschön bin ich meinem Kollegen Dieter Richter für unsere nun schon fünfjährige freundschaftliche und - wie ich meine - gegenseitig fruchtbare Zusammenarbeit schuldig.

Aber auch allen anderen Kollegen in Jülich, von denen hier nur G. Driesen, M. Prager, U. Buchenau, H. Grimm und T. Schober genannt seien, bin ich für die wissenschaftlich anregende Atmosphäre am Jülicher Institut dankbar. Für die technische Unterstützung danke ich meinen Mitarbeitern R. Schätzler und B. Huy.

Zur Aufnahme der benötigten Meßdaten waren zahlreiche Reisen zu ausländischen Neutronenstreucentren erforderlich. Die sachkundige, engagierte und immer freundliche Unterstützung durch die dortigen Wissenschaftler sind wesentliche Voraussetzung für das Gelingen dieser Arbeit.

Die mit diesen Auslandsaufenthalten für die eigene Familie verbundene Belastung hat meine liebe Frau Ulrike mit bewundernswertem Verständnis auf sich genommen.

