

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

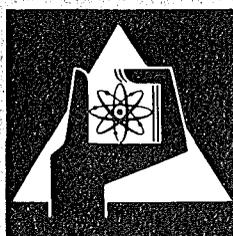
November 1973

KFK 1875

Institut für Angewandte Kernphysik

**Untersuchung der kollektiven Atombewegungen im
flüssigen Gallium durch inelastische Neutronenstreuung**

U. Löffler



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 1875

Institut für Angewandte Kernphysik

Untersuchung der kollektiven Atombewegungen im flüssigen Gallium
durch inelastische Neutronenstreuung ^{+]]}

von

Ulrich Löffler

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

^{+]]} von der Fakultät für Physik der Universität

Karlsruhe [T.H.] genehmigte Dissertation

Abstract

Investigation of collective atomic motions in liquid gallium by inelastic neutron scattering.

The inelastic coherent scattering of slow neutrons from liquid gallium has been measured at 305 K and 1253 K. The experiments were performed with the rotating crystal time-of-flight spectrometer at the cold source of the reactor FR2. With an incident neutron energy of 5.2 meV for elastic scattering an energy resolution of 0.3 meV was achieved.

The scattering law $S[Q, \omega]$ determined from the experimental data is compared with several models. The collective excitations are discussed in terms of a dispersion relation $\omega_{\infty}[Q]$ and a Q -dependent relaxation time $\tau[Q]$. Both functions were deduced by fitting model parameters to the quasielastic scattering [de Gennes narrowing]. Attempts were also made to derive $\omega_{\infty}[Q]$ directly from the measured $S[Q, \omega]$ by determining the fourth moment. Special emphasis has been put on the study of the temperature dependence of the quasielastic scattering for Q -values around the first maximum of the static structure factor. The results are discussed in view of a model proposed by Schneider et al. relating the first minimum of $\Delta\omega[Q]$ with the liquid-solid phase transition.

Zusammenfassung

Es wurde die inelastische kohärente Streuung von langsamen Neutronen an flüssigem Gallium bei 305 K und 1253 K gemessen. Die Experimente wurden am Drehkristall-Flugzeitspektrometer der kalten Quelle des Reaktors FR2 durchgeführt. Bei einer Einfallenergie von 5.2 meV wurde für die elastische Streuung eine Energieauflösung von 0.3 meV erreicht.

Das aus den experimentellen Daten bestimmte Streugesetz $S[Q, \omega]$ wird mit verschiedenen Modellen verglichen. Die Diskussion der kollektiven Anregungen wird an Hand einer Dispersionsbeziehung $\omega_{\infty}[Q]$ und einer Q -abhängigen Relaxationszeit $\tau[Q]$ geführt. Beide Funktionen wurden durch Anpassen von Modellparametern an die quasielastische Streuung [de Gennes narrowing] bestimmt. Daneben wurde versucht, $\omega_{\infty}[Q]$ direkt aus dem gemessenen $S[Q, \omega]$ durch Bestimmung des vierten Moments zu gewinnen.

Besonderen Wert wurde auf die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der quasielastischen Streuung für Q -Werte gelegt, die dem ersten Maximum des statistischen Strukturfaktors entsprechen. Die Ergebnisse werden im Sinne eines von Schneider u.a. vorgeschlagenen Modells diskutiert, das den Phasenübergang flüssig-fest mit dem ersten Minimum von $\Delta\omega[Q]$ verknüpft.

| <u>Inhaltsverzeichnis</u> | Seite |
|--|-------|
| Einleitung | 1 |
| I Theoretische Grundlagen | |
| I-1 Korrelationsfunktionen und Streugesetz | 4 |
| I-2 Die Modelle von Sears, Lovesey und von Pathak und Singwi | 8 |
| II Experimente | |
| II-1 Das Drehkristall-Flugzeitspektrometer | 13 |
| II-2 Elektronik | 14 |
| II-3 Streuprobe | 16 |
| II-4 Auswertung der Flugzeitspektren | 17 |
| II-5 Vielfachstreuung | 19 |
| III Meßergebnisse und Diskussion | 21 |
| III-1 Das Streugesetz von Gallium bei 305 K | 23 |
| III-2 Hochfrequenz-Dispersion | 26 |
| III-3 Vergleich der Meßresultate mit den Modellrechnungen | 30 |
| III-4 Das Streugesetz von Gallium bei 1253 K | 35 |
| III-5 Quasielastische Streuung | 40 |
| Zusammenfassung | 44 |
| Literaturverzeichnis | 46 |

Einleitung

Bei der thermischen Bewegung der Atome in einer Flüssigkeit können im Prinzip zwei Bewegungstypen unterschieden werden: Einteilchenbewegungen und kollektive Bewegungsmoden. Während für den ersten Fall einfache Modelle vorliegen, sind letztere noch nicht völlig verstanden. Zwar können mit Hilfe der Hydrodynamik kollektive Anregungen großer Wellenlängen beschrieben werden. Zum Verständnis von mikroskopischen Anregungen mit Wellenlängen von der Größenordnung der Atomabstände ist jedoch eine Erweiterung dieser Theorie notwendig, was bisher nur auf phänomenologische Weise möglich ist.

Eine mikroskopische Theorie, die es gestattet, alle experimentellen Daten ohne zusätzliche Annahmen auf die Wechselwirkung der Atome untereinander zurückzuführen, existiert bisher nicht. Dies liegt letztlich daran, daß bei den im Vergleich zu Gasen hohen Dichten in Flüssigkeiten jedes Atom mit einer großen Zahl von Nachbarn wechselwirkt, die mathematische Behandlung eines so komplizierten Vielteilchensystems aber nicht durch einen ähnlich hohen Ordnungsgrad erleichtert wird, wie zum Beispiel im Falle eines idealen Kristallgitters. Unsere Kenntnis und die Beschreibung des flüssigen Zustandes ist daher noch viel unbefriedigender, als die physikalische Beschreibung der beiden anderen Aggregatzustände.

In Anbetracht dieser Schwierigkeiten ist es naheliegend, daß man sich zunächst mit "einfachen", das heißt monoatomaren Flüssigkeiten befaßt, wie sie mit den flüssigen Edelgasen und Metallen vorliegen.

Informationen über Struktur und Bewegungsvorgänge erhält man vor allem aus Streuexperimenten. Langsame Neutronen sind für solche Experimente besonders geeignet. Da ihre de Broglie Wellenlänge in der Größenordnung weniger Angström liegt, können aus den bei der Streuung auftretenden Interferenzen Aussagen über die im zeitlichen Mittel vorliegende Struktur gemacht werden. Im Gegensatz zu Röntgenstrahlen können außerdem die an das Streusystem abgegebenen oder von diesem aufgenommenen Energieüberträge gemessen werden, da diese mit der Energie der Neutronen vergleichbar sind.

Der Vorteil der Neutronen gegenüber geladenen Teilchen besteht darin, daß sie wegen der fehlenden elektrischen Ladung sehr tief in jedes Material eindringen können, wodurch störende Oberflächeneffekte vermieden werden.

In der vorliegenden Arbeit wird das dynamische Verhalten von flüssigem Gallium mit Hilfe der Streuung langsamer Neutronen untersucht. Gallium streut vorwiegend kohärent, so daß aus der Streuverteilung der Neutronen Aussagen über kollektive Bewegungen der Atome gemacht werden können. Bei rein inkohärenter Streuung würde man nur Informationen über Einteilchenbewegungen erhalten [s. Kapitel 1].

Die Winkel- und Energieverteilung von Teilchen, die an einem Vielteilchensystem gestreut werden, wird mit einem von van Hove [1] 1954 entwickelten Formalismus beschrieben. Dabei wird der Streuquerschnitt als Fouriertransformierte einer zeitabhängigen Verallgemeinerung $G[r,t]$ der von Zernike und Prins [2] eingeführten Paarkorrelationsfunktion $g[r]$ ausgedrückt. Wegen der für klassische Systeme sehr anschaulichen Bedeutung der orts- und zeitabhängigen Korrelationsfunktion $G[r,t]$ wird der van Hove Formalismus in Kapitel 1 kurz beschrieben. Aufgrund des beschränkten Bereichs von Energie- und Impulsüberträgen, die gemessen werden können, ist jedoch eine direkte Bestimmung von $G[r,t]$ nicht möglich. Beim Vergleich von Meßresultaten mit der Theorie sind wir daher auf mehr oder weniger phänomenologische Modelle angewiesen, von denen einige im Anschluß an den van Hove Formalismus behandelt werden.

In alle diese Modelle geht als unbekannte Größe das Paarpotential $v[r]$ ein. Im Prinzip läßt sich $v[r]$ aus der Paarverteilungsfunktion $g[r]$ mit Hilfe von Integralgleichungen [3, 4, 5] berechnen, bei deren numerischer Lösung im Falle der flüssigen Metalle jedoch Konvergenzschwierigkeiten auftreten. Rechnungen dieser Art wurden daher im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt. Es wurde jedoch umgekehrt eine dieser Integralgleichungen, die Percus - Yevick-Gleichung [4], herangezogen, um mit einem hard core Potential den unbekanntem Strukturfaktor für flüssiges Gallium bei 1253 K zu berechnen, was in diesem Fall analytisch möglich ist [6].

Im Kapitel II werden Experimentiertechnik, Durchführung der Experimente und die Auswertung der Streumessungen beschrieben. Nach dem Vergleich der Meßergebnisse mit den Modellen von Sears [11], Lovesey [12] und von Pathak und Singwi [15] im Kapitel III-3 folgt in III-5 die Diskussion der quasielastischen Streuung in Abhängigkeit von der Temperatur, die im Zusammenhang mit einer von Schneider u.a. [7] kürzlich vorgeschlagenen Theorie für den Phasenübergang flüssig - fest von Interesse ist.

I. Theoretische Grundlagen

I-1 Korrelationsfunktionen und Streugesetz

Die Streuung langsamer Neutronen an einer Flüssigkeit wird gewöhnlich mit Hilfe des van Hove Formalismus beschrieben: In erster Bornscher Näherung und unter Verwendung des Fermi-Pseudopotentials verknüpft dieser die Korrelationen der atomaren Bewegungen mit dem gemessenen doppelt-differentiellen Wirkungsquerschnitt der Neutronen in folgender Weise:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{b^2}{2\pi} \frac{k}{k_0} \iint G[\vec{r}, t] \exp \left\{ i[\vec{Q} \vec{r} - \omega t] \right\} d\vec{r} dt \quad I-1$$

Dabei bedeuten $\hbar \omega$ und $\hbar Q$ den Energie- bzw. den Impulsübertrag, den ein Neutron beim Stoß an das System abgibt oder von diesem aufnimmt:

$$\hbar Q = \hbar |\vec{k} - \vec{k}_0|$$

und

$$\hbar \omega = \frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - k_0^2]$$

m ist die Masse, \vec{k}_0 und \vec{k} sind die Wellenzahlvektoren des Neutrons vor und nach dem Stoß. b steht für die gebundene Streuamplitude eines Kerns. Die Korrelationsfunktion $G[\vec{r}, t]$ ist definiert durch:

$$G[\vec{r}, t] = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \int d\vec{r}' \langle \delta[\vec{r} + \vec{R}_j[0] - \vec{r}'] \delta[\vec{r}' - \vec{R}_i[t]] \rangle \quad I-2$$

$\delta[\dots]$ ist die Diracsche Delta-Funktion. $\vec{R}_j[0]$ und $\vec{R}_i[t]$ sind die Heisenbergoperatoren

$$\vec{R}_j[t] = e^{\frac{iHt}{\hbar}} \vec{R}_j[0] e^{-\frac{iHt}{\hbar}}$$

die zur Zeit $t=0$ die Position des j -ten Atoms und die des i -ten Atoms zur Zeit t anzeigen.

Mit der Klammer $\langle \dots \rangle$ wird die thermische Mittelung über irgendein vollständiges System angedeutet.

$G[r, t]$ ist im allgemeinen eine komplexe Funktion. Real- und Imaginärteil sind durch das Fluktuations-Dissipationstheorem [8] verknüpft:

$$\text{Im } G[r, t] = - \text{tg} \left[\frac{\hbar}{2k_B T} \frac{\partial}{\partial t} \right] \text{Re } G[r, t] \quad | - 3$$

van Hove hat gezeigt, daß der Realteil von $G[r, t]$ die Dichtefluktuationen beschreibt, die durch kollektive Anregungen oder Einteilchenbewegungen verursacht werden. Der imaginäre oder dissipative Teil von $G[r, t]$ ist ein Maß für die Antwort des Systems auf eine äußere Störung, wie sie zum Beispiel durch ein Neutron hervorgerufen wird. Nach 1-3 können demnach die Störungen aus den Dichtefluktuationen im Gleichgewichtszustand berechnet werden.

Im klassischen Grenzfall wird aus 1-2:

$$\begin{aligned} G[r, t] &= \frac{1}{N} \langle \sum_{ij} \delta [r + R_i[0] - R_j[t]] \rangle = & | - 4 \\ &= \frac{1}{N} \langle \sum_{i=j} \delta [r + R_i[0] - R_i[t]] \rangle + \frac{1}{N} \langle \sum_{i \neq j} \delta [r + R_i[0] - R_j[t]] \rangle = \\ &= G_s[r, t] + G_d[r, t] \end{aligned}$$

$R_i[0]$ und $R_j[t]$ sind nun Vektoren, die die Position des i -ten Teilchens zur Zeit $t = 0$ bzw. des j -ten Teilchens zur Zeit t anzeigen. $G_s[r, t]$ wird Selbstkorrelationsfunktion, $G_d[r, t]$ Paarkorrelationsfunktion genannt. Die beiden Funktionen haben folgende anschauliche Bedeutung: $G_s[r, t]$ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, das zur Zeit $t = 0$ bei $r = 0$ befindliche Atom zur Zeit t im Abstand r zu finden und entsprechend gibt $G_d[r, t]$ die Wahrscheinlichkeit an, zur Zeit t ein Atom im Abstand r zu finden, wenn sich zur Zeit $t = 0$ ein anderes Atom bei $r = 0$ befunden hat.

Der Index d ["distinct"] deutet an, daß das zur Zeit $t = 0$ bei $r = 0$ befindliche Teilchen von der Zählung ausgenommen wird.

Aus den Definitionen 1-4 folgt für $t = 0$

$$G_s[r, 0] = \delta[r] \qquad G_d[r, 0] = g[r] \qquad 1-5$$

$g[r]$ ist die bekannte statische Paarkorrelationsfunktion, die zur Beschreibung der Streuung von Röntgenstrahlung an Flüssigkeiten eingeführt wurde.

Weiter folgt aus den Definitionen:

$$G_s[-r, -t] = G_s^+[r, t] \qquad 1-6$$

$$G[-r, -t] = G^+[r, t]$$

Daraus ergibt sich, daß die Fouriertransformierte von $G[r, t]$ eine reelle Größe ist, obwohl $G[r, t]$ im allgemeinen komplex ist. Man nennt

$$S[Q, \omega] = \frac{1}{2\pi} \iint \exp \{ i[\bar{Q}\bar{r} - \omega t] \} G[r, t] d\bar{r} dt \qquad 1-7$$

das kohärente Streugesetz. Es hängt nur von den Eigenschaften des Streuers ab und gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der bei einem vorgegebenen Impulsübertrag $\hbar Q$ die Energie $\hbar \omega$ an das streuende System übertragen wird.

Die Beziehung 1-1 läßt sich mit 1-7 schreiben:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = b^2 \frac{k}{k_0} \times S[Q, \omega] \qquad 1-8$$

wobei die Eigenschaften des Streuers und die der benutzten Strahlung durch zwei separierte Ausdrücke beschrieben werden. Ebenso wie $G[r, t]$ kann auch $S[Q, \omega]$ in zwei Anteile aufgespalten werden.

$$S[Q, \omega] = S_s[Q, \omega] + S_d[Q, \omega] \quad | - 9$$

$S_s[Q, \omega]$ nennt man das inkohärente Streugesetz. Aus der Bedeutung von $G_s[r, t]$ folgt, daß $S_s[Q, \omega]$ nur Information über Einteilchenbewegungen enthält, während $S_d[Q, \omega]$ die Interferenzen beschreibt, die durch Beugung an verschiedenen Atomen erzeugt werden. Im allgemeinen enthält ein Streuer kohärente und inkohärente Anteile, so daß gilt:

$$b_{\text{total}}^2 S_{\text{total}} = b_{\text{inc}}^2 S_s + b_{\text{coh}}^2 S \quad | - 10$$

Da Gallium ein nahezu rein kohärenter Streuer ist, wird im folgenden nur das kohärente Streugesetz behandelt. $S[Q, \omega]$ erfüllt bestimmte Summenregeln oder Momentenrelationen, wie sie von de Gennes [9] zum erstenmal abgeleitet wurden. Diese können herangezogen werden, um sowohl Meßergebnisse als auch Modellrechnungen zu überprüfen.

Das n-te Moment ist definiert durch den Ausdruck:

$$\bar{\omega}_n = \int_{-\infty}^{\infty} \omega^n S[Q, \omega] d\omega \quad | - 11$$

Im klassischen Grenzfall und unter der Voraussetzung, daß das Potential, das ein Teilchen sieht, sich als Summe von Paarpotentialen schreiben läßt:

$$U[r_1, r_2 \dots r_N] = \sum_{i < j} v[r_{ij}] \quad | - 12$$

ergibt sich nach de Gennes für die ersten Momente:

$$\bar{\omega}_n = 0 \text{ für } n \text{ ungerade}$$

$$\bar{\omega}_0 = S[Q] \quad | - 13$$

$$\bar{\omega}_2 = \frac{k_B T}{m} Q^2$$

$$\bar{\omega}_4 = \bar{\omega}_2 \left\{ \frac{3k_B T}{m} Q^2 + \frac{\rho}{m} \int g[r] \frac{\partial^2 v[r]}{\partial z^2} [1 - \cos[Qz]] d\vec{r} \right\}$$

Dabei ist der statische Strukturfaktor $S[Q]$ mit der Paarkorrelationsfunktion $g[r]$ durch die Beziehung verknüpft:

$$S[Q] - 1 = \int \exp \left\{ i \vec{Q} \cdot \vec{r} \right\} [g[r] - 1] d\vec{r} \quad 1 - 14$$

Bei einer zu kleinen Einfallenergie der Neutronen reicht der Integrationsbereich auf der Energieverlustseite des Streugesetzes nicht aus, um die höheren Momente nach 1-13 zu bestimmen. Mit Hilfe des Prinzips vom detaillierten Gleichgewicht [10] kann jedoch diese Schwierigkeit behoben werden.

Es gilt:

$$S[Q, -\omega] = e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} S[Q, \omega] \quad 1 - 15$$

Daraus folgt, daß Streuvorgänge, bei denen das Neutron Energie verliert, um einen Faktor $\exp[\hbar\omega/k_B T]$ wahrscheinlicher sind, als solche, bei denen es Energie gewinnt. Es ist daher naheliegend, daß man eine neue Funktion $S_o[Q, \omega]$ definiert:

$$S_o[Q, \omega] = e^{\hbar\omega/2k_B T} S[Q, \omega] = S_o[Q, -\omega] \quad 1 - 16$$

In dieser Darstellung lassen sich die Momente für das gemessene Streugesetz bestimmen, wobei mit 1-16 sich die Beziehung 1-11 schreiben läßt:

$$\bar{\omega}_n = 2 \int_0^{\infty} \omega^n \cosh \left[\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right] S_o[Q, \omega] d\omega$$

1-2 Die Modelle von Sears, Lovesey und Pathak-Singwi

Ziel dieses Abschnittes ist es, drei in letzter Zeit vorgeschlagene Modelle zur Beschreibung der Streueigenschaften einer Flüssigkeit grob zu skizzieren, wobei versucht wird, die wesentlichen Unterschiede herauszuarbeiten. Gemeinsam ist allen Modellen die Fragestellung, die sich etwa wie folgt formulieren läßt: Wie kann man

die dynamischen Eigenschaften einer Flüssigkeit beschreiben, wenn man voraussetzt, daß die statischen Eigenschaften und die Kräfte zwischen den Atomen bekannt sind. Spezifische Eingabegrößen im Falle einer einfachen Flüssigkeit sind demnach der Strukturfaktor $S[Q]$ und das Paarpotential $v[r]$.

Die Funktion, die die dynamischen Eigenschaften beschreibt und der Messung zugänglich ist, ist das Streugesetz $S[Q, \omega]$. Im hydrodynamischen Grenzfall $[Q \rightarrow 0, \omega \rightarrow 0]$ läßt sich $S[Q, \omega]$ aus den linearisierten Bewegungsgleichungen für eine klassische Flüssigkeit berechnen. In den Modellen von Sears [11] und Lovesey [12] wird der für den hydrodynamischen Bereich gültige Ausdruck für $S[Q, \omega]$ auf Impuls- und Energieüberträge extrapoliert, wie sie bei der Neutronenstreuung auftreten, wobei dies so geschieht, daß die Summenregeln erfüllt werden. Letzteres ist eine Minimalforderung, die man an alle Modellrechnungen zu stellen hat. Beide Autoren bedienen sich dabei einer Methode von Mori [13], die in der Entwicklung der Gedächtnisfunktion in einem fortgesetzten Bruch besteht [continued fraction theory]. Ohne auf den Zusammenhang zwischen Gedächtnisfunktion und Streugesetz einzugehen, sei hier nur vermerkt, daß bei dieser Methode mit jedem Entwicklungsglied jeweils das nächst höhere Moment automatisch erfüllt ist. Die Entwicklung wurde in beiden Fällen so weit getrieben, daß alle Momente bis einschließlich zum vierten richtig beschrieben werden.

Im Grenzfall $Q \rightarrow \infty$ sollte $S[Q, \omega]$ in den bekannten Ausdruck für das freie Gas übergehen. Aus der Tabelle am Ende dieses Abschnittes ist zu entnehmen, welche der bisher genannten Forderungen von den verschiedenen Modellen erfüllt werden. Das Ergebnis von Sears für das Streugesetz läßt sich in der gleichen allgemeinen Form schreiben, wie sie in der linearen Response Theorie abgeleitet werden kann und zum erstenmal von Kadanoff und Martin [14] angegeben wurde:

$$S[Q, \omega] = \frac{S[Q]}{\pi} \frac{\omega_0^2[Q] \cdot Q^2 \cdot T'[Q, \omega]}{\left\{ \omega^2 - \omega_0^2[Q] + \omega^2 Q^2 T''[Q, \omega] \right\}^2 + \left\{ \omega Q^2 T'[Q, \omega] \right\}^2} \quad | - 17$$

$\omega_0^2[Q] = k_B T Q^2 / m S[Q]$ ist das normierte 2. Moment von $S[Q, \omega]$. $\omega_0[Q]$ wird auch gelegentlich isotherme Dispersion genannt. $T'[Q, \omega]$ und $T''[Q, \omega]$ sind der Real- bzw. der Imaginärteil der komplexen Dämpfungsfunktion $T[Q, \omega]$.

Die asymptotische Form von $T [Q, \omega]$ im Grenzfall $Q \rightarrow 0$ läßt sich aus den linearisierten hydrodynamischen Gleichungen ableiten:

$$T [Q, \omega] = \frac{[\gamma - 1] c^2}{i \omega + a Q^2} + b$$

Dabei ist γ das Verhältnis der spezifischen Wärmen c_p/c_v . $a = \lambda/\rho c_v$ enthält die Wärmeleitfähigkeit λ und die Dichte ρ , während in $b = [4/3\eta + \xi]/\rho$ die Scherviskosität η und die Volumviskosität ξ eingehen. c steht für die isotherme Schallgeschwindigkeit.

Durch eine einfache Interpolation zwischen dem Grenzfall kleiner Q und dem bekannten Ausdruck von $T [Q, \omega]$ für das freie Gas, konnte Sears unter Berücksichtigung der Momentenrelationen obigen Ausdruck für den der Neutronenstreuung zugänglichen Bereich erweitern:

$$Q^2 T [Q, \omega] = \frac{[\gamma - 1] \cdot \omega_o^2 [Q]}{i \omega + \frac{\epsilon a Q^2}{\epsilon + a Q}} + \frac{\omega_\infty^2 [Q] - \gamma \omega_o^2 [Q]}{i \omega + \tau [Q]}$$

mit $\epsilon = \left\{ \frac{8 k_B T}{\pi^2 \cdot m} \right\}^{1/2}$

1 - 18

und $\tau [Q] = \left\{ \frac{[\omega_\infty^2 [o] - \gamma \omega_o^2 [o]]^2}{b^2 Q^4} + \epsilon^2 Q^2 \right\}^{1/2}$

Die einzige unbekannte Größe in 1 - 18 ist $\omega_\infty [Q]$. Es gilt:

$$\omega_\infty^2 [Q] = \frac{3 k_B T}{m} Q^2 + \frac{\rho}{m} \int d\vec{r} g [r] \frac{\partial^2 v [r]}{\partial z^2} [1 - \cos Q z] \quad 1 - 19$$

$\omega_\infty [Q]$ wird bei Sears Hochfrequenzdispersion genannt und ist durch die Wurzel aus dem Verhältnis vom 4. zum 2. Moment gegeben.

Wesentlich einfacher stellt sich das Ergebnis für $S[Q, \omega]$ nach Lovesey dar:

$$S[Q, \omega] = \frac{S[Q]}{\pi} \frac{\omega_0^2[Q] \cdot \tau[Q] \cdot [\omega_\infty^2[Q] - \omega_0^2[Q]]}{\left\{ \omega \cdot \tau[Q] [\omega^2 - \omega_\infty^2[Q]] \right\}^2 + \left\{ \omega^2 - \omega_0^2[Q] \right\}^2} \quad 1 - 20$$

Obwohl die Herleitung dieses Ausdrucks auf andere Weise erfolgt, läßt er sich aus dem Sears-Ergebnis gewinnen, wenn $\gamma = 1$ gesetzt wird. Eine numerische Auswertung von 1-18 zeigt, daß dies für den von der Neutronenstreuung erfaßten Q -Bereich nur eine unwesentliche Korrektur ergibt. Daraus läßt sich schließen, daß die Einfachheit des Ausdrucks 1-20 damit erkaufte worden ist, daß der hydrodynamische Grenzfall nicht mehr richtig wiedergegeben wird.

Letzteres gilt auch für das Modell von Pathak und Singwi [15]. Leider läßt sich das Ergebnis dieser Autoren nicht auf die Form des Kadanoff-Martin Ausdrucks bringen, was einen Vergleich mit den Modellen von Sears und Lovesey erschwert. Es wird nur sehr wenig an Information benötigt, um das Streugesetz zu berechnen:

$$S[Q, \omega] = \frac{S[Q]}{\pi} \frac{2 \omega_0^2[Q] \cdot \omega \cdot \chi''[x]}{\left\{ \omega^2 - [\omega_\infty^2[Q] - 3 \omega_0^2[Q]] \chi'[x]^2 \right\}^2 + \left\{ [\omega_\infty^2[Q] - 3 \omega_0^2[Q]] \chi''[x] \right\}^2}$$

1 - 21

mit $x = \omega^2 / [\omega_\infty^2[Q] - \omega_0^2[Q]]$

und $\chi''[x] = \sqrt{\pi} x^{3/2} e^{-x}$

$\chi'[x] = x - \sqrt{\pi} x^{3/2} e^{-x} \operatorname{erfc}[\sqrt{x}]$ $\operatorname{erfc}[x]$: Komplexe Fehlerfunktion

Für $\omega = 0$ vereinfacht sich 1 - 21 zu

$$S[Q, 0] = \frac{S[Q]}{2 \pi} \frac{\left\{ \omega_\infty^2[Q] - \omega_0^2[Q] \right\}^{1/2}}{\omega_0^2[Q]}$$

dies entspricht dem Ergebnis von Lovesey, wenn man für $\tau [Q]$ setzt:

$$\tau [Q] = \frac{\sqrt{\pi}}{2} [\omega_{\infty}^2 [Q] - \omega_0^2 [Q]]^{-1/2} \quad | - 22$$

wie es von Lovesey vorgeschlagen wurde.

Mit den Arbeiten von Akcasu und Daniels [16] und von Murase [17] liegen weitere Modelle für das Streugesetz vor, die den hier beschriebenen sehr ähnlich sind. Es läßt sich zeigen, daß sie sich vom Lovesey-Ergebnis im wesentlichen durch die verschiedenen Ansätze für $\tau [Q]$ unterscheiden. Während Murase $\tau [Q]$ als konstant annimmt, wählen Akcasu und Daniels eine etwas komplizierte Funktion, die bei $Q = 0$ im Gegensatz zu 1-22 einen realistischen endlichen Wert hat.

| | hydrodyn. Grenzfall | nulltes Moment | 2.Moment | 4.Moment | freies Gas |
|---------------|------------------------|-------------------|----------|----------|--------------------|
| Sears | ja | ja | ja | ja | ja |
| Lovesey | nein ⁺ | ja | ja | ja | nein ⁺⁺ |
| Pathak-Singwi | nein | ja | ja | ja | nein ⁺⁺ |

⁺ Wärmeleitfähigkeit wurde vernachlässigt. Die Tripletstruktur von $S [Q, \omega]$ für kleine Q wird jedoch richtig wiedergegeben.

⁺⁺ stimmt nur im Spezialfall $\omega = 0$

II. Experimente

II-1 Das Drehkristall-Flugzeitspektrometer

Die Neutronenstreuexperimente wurden mit dem Drehkristall-Flugzeitspektrometer am Forschungsreaktor FR2 in Karlsruhe durchgeführt. Fig. 1 zeigt ein Schema der experimentellen Anordnung.

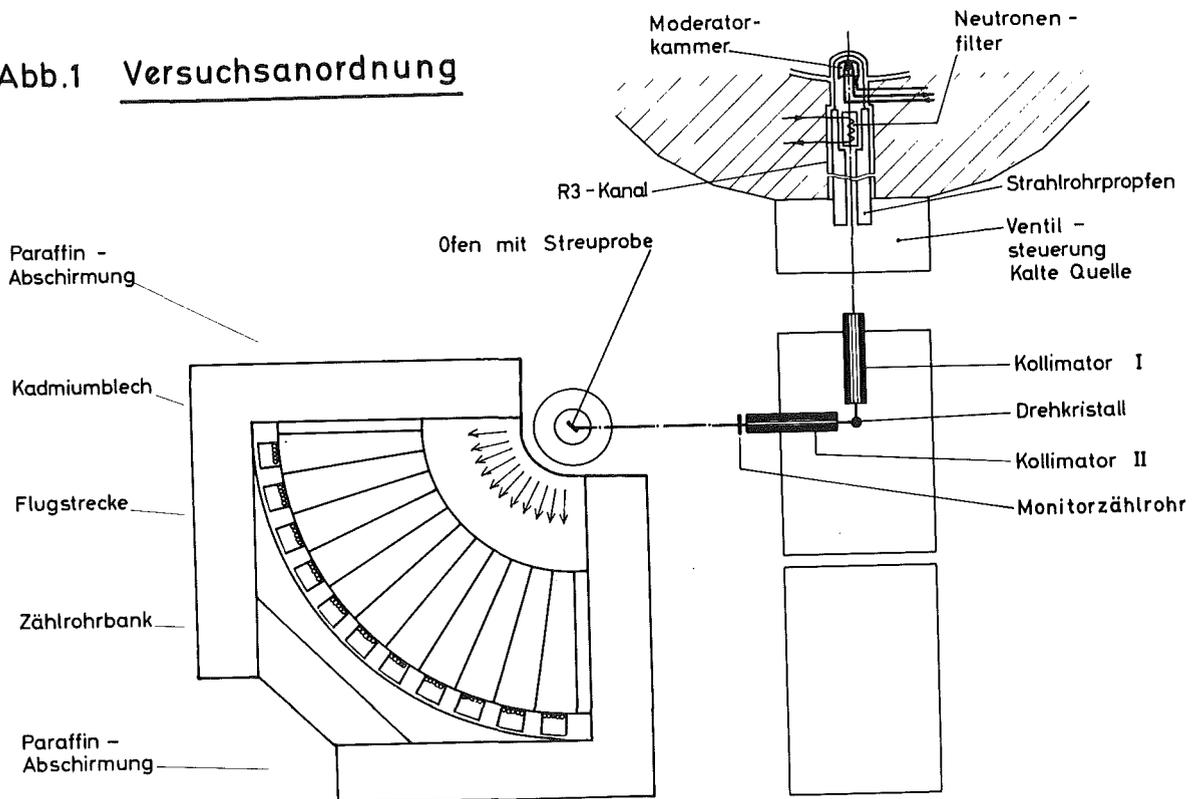
Das aus dem Reaktor austretende Neutronenspektrum wird in der mit flüssigem Wasserstoff gefüllten Moderatorkammer der kalten Quelle zu kleineren Energien verschoben. Ein Beryllium-Filter verhindert, daß Neutronen mit einer Energie > 5.2 meV auf den Drehkristallmonochromator auftreffen. Dieser besteht aus einem zylindrischen Pb-Einkristall [Durchmesser 3 cm, Höhe 7 cm], der so geschnitten wurde, daß die 111 Ebenen parallel zur Zylinderachse liegen. Der Kristall wird von einem Synchronmotor angetrieben. Bei jeder vollen Umdrehung werden entsprechend der Braggbeziehung $n\lambda = 2d \sin \Theta$ zwei kurze Pulse monoenergetischer Neutronen in Richtung 2Θ erzeugt. Durch je einen Kollimator vor und hinter dem Drehkristall wurde der Winkel Θ auf 45° festgelegt. Das ergibt mit einem Netzabstand von 2.852 \AA eine Energie von 5 meV für die auf die Probe auftreffenden Neutronen, da wegen des Berylliumfilters höhere Ordnungen nicht auftreten können.

Auf einem Kreisbogen mit einem Radius von 200 cm, in dessen Zentrum sich die Probe befindet, sind Detektoren angebracht, in denen die gestreuten Neutronen nachgewiesen werden können. Es wurden He^3 -Zählrohre verwendet [Druck 4 atm, Durchmesser 1 inch, Länge 12 inch], von denen je 3 elektrisch und mechanisch zu einer Detektorbank zusammengefaßt wurden. Mit 20 solcher Detektorbänken wurde ein Winkelbereich von 90° erfaßt. Um den ganzen Streubereich von $0^\circ - 180^\circ$ zu erfassen, mußte das Spektrometer um eine vertikale Achse gedreht werden.

Die Energien der gestreuten Neutronen werden aus der Flugzeit bestimmt, die diese benötigen, um den Weg zwischen Probe und Detektor zurückzulegen.

Die Flugzeit wird mit einem Vielkanalzeitanalysator gemessen. Als Startsignal dient ein Impuls, der von einer am Drehkristall angebrachten Magnetnadel erzeugt wird, die in zwei um 180° versetzten Tonköpfen elektrische Impulse induziert.

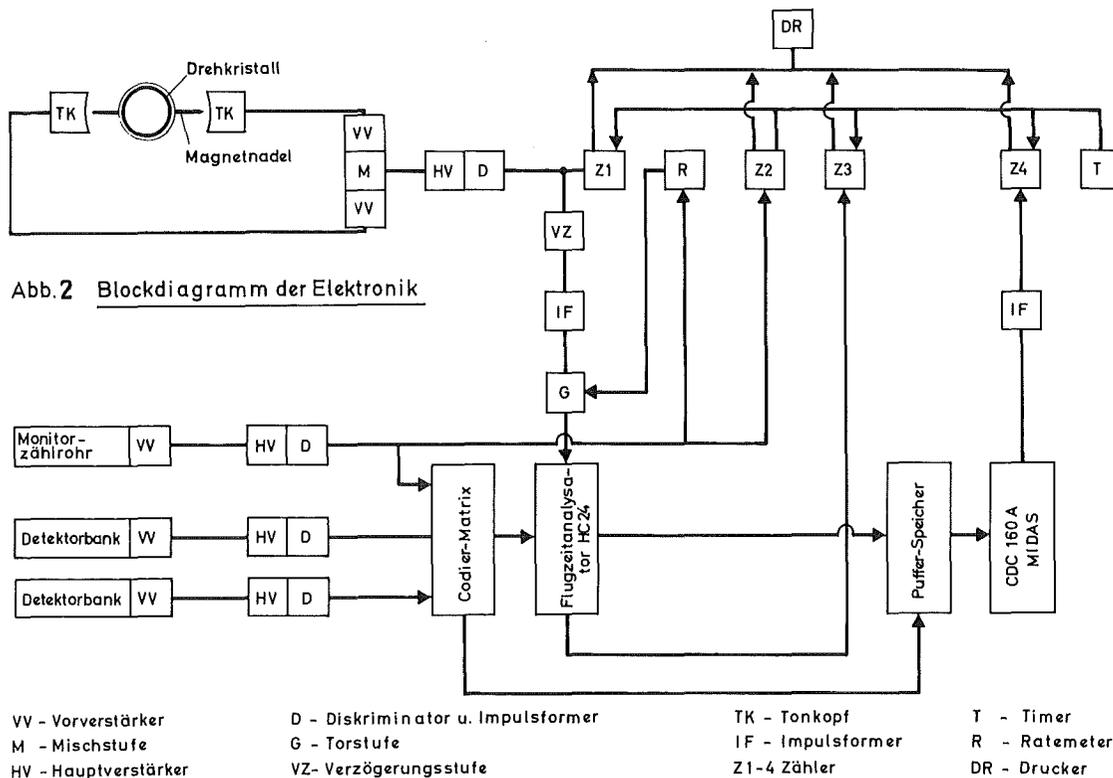
Abb.1 Versuchsanordnung



II-2 Elektronik

Fig. 2 zeigt das Blockschaltbild der im Experiment verwendeten elektronischen Datenerfassung. Die von den Neutronen in den Zählrohren ausgelösten Impulse werden zunächst verstärkt und dann über Hauptverstärker und Diskriminator einer Codiermatrix zugeleitet. Dort werden sie entsprechend der Detektornummer codiert und zum Flugzeitanalysator weitergeleitet. Dieser wird durch den an einem der beiden Tonköpfe abgegriffenen Triggerimpuls gestartet. Der damit eingeleitete

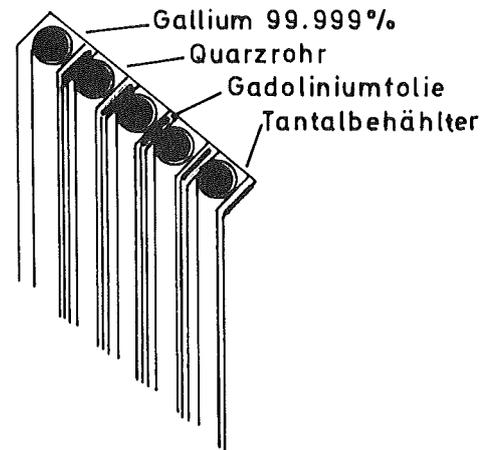
Meßzyklus ist in 1024 Kanäle zu je $4\mu\text{sec}$ unterteilt. Ein Datenwort, bestehend aus Experiment-, Detektor- und Kanalnummer wird dann im Puffer zwischengespeichert und von dort von der zentralen Datenverarbeitungsanlage MIDAS abgerufen. Von einem Plattenspeicher aufsummiert, kann dann das Ergebnis auf ein Sichtgerät, Lochstreifen oder Magnetband ausgegeben werden. Ein Ratemeter, das den auf die Probe auftreffenden Neutronenfluß anzeigt, steuert eine Torstufe, die so eingestellt werden kann, daß bei Abnahme des Flusses die Verbindung zur MIDAS-Anlage unterbrochen wird. Damit wird erreicht, daß das Verhältnis aus registrierten Streuprozesen zum Untergrund eine vorgegebene Grenze nicht unterschreitet. Zur Überwachung des Meßablaufs werden in vier Zählern die Anzahl der Triggerimpulse, die Monitorzählrate, die in die Flugzeiteinheit eingespeisten und die von der MIDAS-Anlage angenommenen Impulse registriert und auf einen Drucker ausgegeben.



II-3 Streuprobe

Abb. 3 zeigt die bei allen Messungen verwendete Streuprobe. Da Gallium insbesondere bei hohen Temperaturen gegen Metalle chemisch sehr aggressiv ist, wurden dünne Quarzröhrchen [Innendurchmesser 4 mm, Wandstärke 0,5 mm] als Probenbehälter gewählt. Diese wurden an beiden Enden zugeschmolzen und in einem Tantalbehälter zu einer Probe zusammengesteckt. Tantal hat als rein kohärenter Streuer den Vorteil, daß außer unter dem Braggwinkel keine störende elastische Streuung auftritt. Die Gadoliniumfolien [0,125 mm Stärke] zwischen den Röhrchen sollten die Vielfachstreuung reduzieren [siehe Kapitel II-5].

Abb. 3 Streuprobe



Für die Messungen bei 305 K und 1253 K wurde ein Vakuumofen mit automatischer Temperatur- und Druckregelung benutzt [18]. Um den einfallenden Strahl nicht zu sehr zu schwächen, hat das Aluminiumgehäuse in Höhe der Probe ein Fenster von 1 mm Wandstärke. Der Heizmantel aus Tantal ist von einem Strahlenschirm aus demselben Material umgeben. Dadurch wird ein Aufheizen der Ofenwände durch Wärmestrahlung vermieden. Bei einem Druck von 2×10^{-5} bis 2×10^{-6} Torr konnte mit Hilfe einer Wasserkühlung das Ofengehäuse auf Zimmertemperatur gehalten werden. Die Temperatur im Innern des Ofens, die während der Meßdauer auf ± 3 Grad konstant war, wurde mit einem Nickel-Chromnickel Thermoelement gemessen.

Für die Messung der quasielastischen Streuung kurz ober- und unterhalb der Schmelztemperatur von Gallium wurden zwei Heiz- bzw. Peltierkühlelemente verwendet. Die Probe war in diesem Fall in einem Behälter untergebracht, der mit Argon geflutet werden konnte, um ein Beschlagen der Quarzröhrchen mit Luftfeuchtigkeit zu verhindern.

II-4 Auswertung der Flugzeitspektren

Zu jeder Messung an einer Streuprobe wurde eine Leermessung durchgeführt, um den Einfluß der Luftstreuung sowie der Streuung am Probenbehälter und den Ofenwänden zu eliminieren. Die von der MIDAS-Anlage gespeicherten Rohdaten wurden auf ein Magnetband ausgegeben und mit dem Programm TIFLIS ausgewertet. Eine detaillierte Beschreibung des Auswerteverfahrens wurde an anderer Stelle gegeben [19].

Um den doppelt-differentiellen Wirkungsquerschnitt aus den Kanalgehalten berechnen zu können, muß der Neutronenfluß am Ort der Probe und die Empfindlichkeit der Detektoren bekannt sein. Durch Aufnahme einer Flußkarte mit Hilfe eines BF_3 -Zählrohres [Reuter-Stokes, RSN 1374] wurde die Intensitätsverteilung des auf die Probe auftreffenden Neutronenstrahls bestimmt. Die Empfindlichkeit des BF_3 -Zählrohres wurde berechnet [20].

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit der Detektoren bei der Einfallenergie E_0 wurde eine Vanadiummessung durchgeführt. Da Vanadium ein nahezu rein inkohärenter Streuer ist, dessen Streuquerschnitt gut bekannt ist, kann mit Hilfe der Flußkarte die Empfindlichkeit der Detektoren für die Energie E_0 bestimmt werden.

$\epsilon[E_0]$ ergibt sich aus dem Verhältnis der in der Vanadium-Linie enthaltenen Zählrate und dem aus dem Debye-Waller Faktor und dem Streuquerschnitt berechneten theoretischen Wert.

Nach Carvalho [20] wird $\epsilon[E_K]$ in guter Näherung beschrieben durch:

$$\epsilon[E_K] = c_1 \cdot [1 - e^{-c_2 / \sqrt{E_K}}] \quad \text{II - 1}$$

Die Konstante c_2 hängt nur vom Fülldruck der verwendeten Zählrohre ab. Nach [20] ergibt sich für He^3 -Zählrohre mit 4 atm Fülldruck aus Transmissionsmessungen für c_2 ein Wert von 5.6. Die Konstante c_1 kann damit aus $\epsilon[E_0]$ berechnet werden. Sie berücksichtigt die Einflüsse außerhalb der Zählrohre [Luftstreuung, Streuung an Behälterwänden und -fenstern, unterschiedliche Einstellung der Diskriminatoren].

c_1 kann auch ohne Zuhilfenahme einer Vanadiummessung berechnet werden. Dies hat jedoch den Nachteil, daß mögliche Unterschiede in der Empfindlichkeit der Zählrohre und in der nachfolgenden Elektronik nicht berücksichtigt werden.

Die Auflösungsfunktion des Spektrometers läßt sich ebenfalls aus einer Vanadiummessung bestimmen. Sie konnte in guter Näherung durch eine Gaußkurve beschrieben werden, mit einer winkelabhängigen Halbwertsbreite von 0,25 bis 0,35 meV.

Mit Kenntnis der Empfindlichkeit und der Zahl der auf die Probe pro Monitorimpuls auftreffenden Neutronen läßt sich der doppeltdifferentielle Wirkungsquerschnitt aus den Kanalgehalten wie folgt berechnen :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega \cdot dE_k} = \frac{[P_k - L_k \cdot \text{NORFAK} \cdot \text{KORR}] \text{KORFAK}}{\Delta\Omega \cdot N \cdot \text{NRHO} \cdot \epsilon[E_k] \cdot \Delta E_k} \quad \text{II - 2}$$

Hierbei bedeutet :

- k = Laufindex für die Kanalnummer
- E_k = dem k-ten Kanal zugehörige Energie
- P_k = Kanalinhalt in der Probenmessung
- L_k = Kanalinhalt in der Leermessung
- KORFAK = Korrekturfaktor, der die Absorbtion in der Probe berücksichtigt [21].
- NORFAK = Normierungsfaktor, der durch unterschiedliche Meßzeiten von Proben- bzw. Leermessung bedingt ist und aus dem Verhältnis der Monitorzählraten berechnet wird.
- $\Delta\Omega$ = durch Abmessungen der Detektorbank bestimmter Raumwinkel, unter dem diese von der Probenmitte aus gesehen wird.
- N = Gesamtzahl der während einer Messung auf die Probe auftreffenden Neutronen.
- NRHO = Teilchenzahldichte in der Probensubstanz
- ΔE_k = Energieauflösung eines Flugzeitkanals
- KORR = Korrekturfaktor, der die Absorbtion der vom Probenbehälter gestreuten Neutronen im Probenmaterial berücksichtigt.

Die zu den einzelnen Kanälen gehörenden Energien E_k ergeben sich dabei aus der Differenz zum Kanal K_{PEAK} , dem Linienmaximum der elastisch gestreuten Neutronen:

$$E_k = \frac{[T_o / \Delta T]^2 \cdot E_o}{[K - K_{PEAK} + T_o / \Delta T]^2} \quad \text{II - 3}$$

Dabei ist ΔT die Zeitkanalbreite und T_o die Zeit, die ein Neutron mit der Energie E_o braucht, um den Weg von der Probe zum Detektor zu durchfliegen.

Mit dem Energieübertrag

$$\hbar \omega_k = E_k - E_o \quad \text{II - 4}$$

und dem Impulsübertrag

$$\hbar Q_k = \left\{ 2m [E_o + E_k - 2\sqrt{E_o \cdot E_k} \cos \vartheta] \right\}^{1/2}$$

läßt sich dann mit [2] das symmetrisierte Streugesetz berechnen:

$$S[Q_k, \omega_k] = \frac{4\pi}{\sigma_B} \sqrt{\frac{E_o}{E_k}} e^{-\frac{\hbar \omega_k}{2k_B T}} \frac{d^2 \sigma}{d \Omega d E_k} \quad \text{II - 5}$$

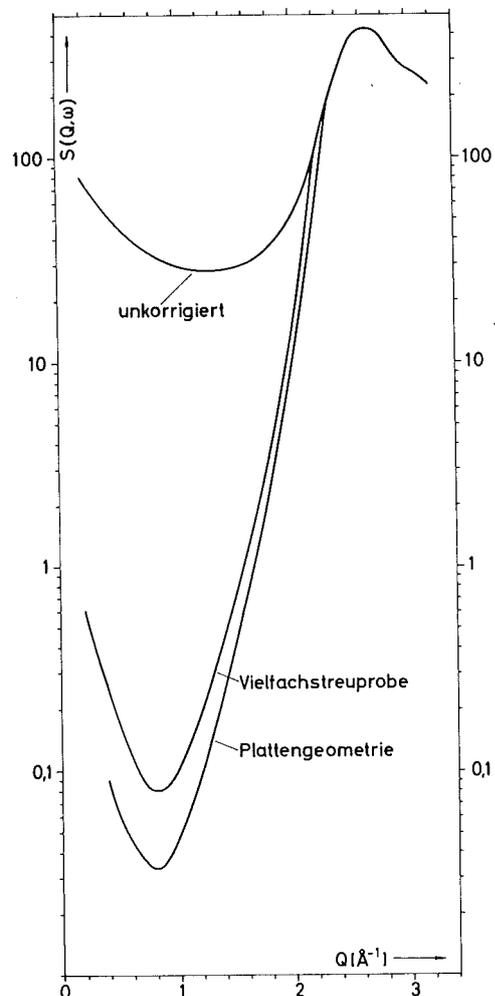
Um das Streugesetz für beliebige Q, ω - Werte zu erhalten, wurde ein Interpolationsprogramm benutzt.

II-5 Vielfachstreuung

Ein Vergleich von Meßresultaten mit der Theorie ist an die Voraussetzung geknüpft, daß nur einfach gestreute Neutronen beobachtet werden. Bei einem Streuexperiment treten aber immer Vielfachstreuprozesse auf, die eine nicht zu vernachlässigende Fehlerquelle darstellen. Einer Reduzierung der Vielfachstreuung durch Verwendung

dünnen Proben sind aus Intensitätsgründen Grenzen gesetzt. Die daher notwendigen rechnerischen Korrekturen sind im Prinzip sehr einfach durchzuführen, erfordern jedoch lange Rechenzeiten. Das Programm VIPER [22], das die Vielfachstreuung in einer unendlich ausgedehnten Platte berechnet, wurde dahingehend abgeändert, daß es für die im Abschnitt II-3 beschriebene Probengeometrie verwendet werden konnte. Abb. 4 zeigt das Ergebnis einer solchen Rechnung für das Streugesetz von Gallium bei 305 K und einem Energieübertrag von 1 meV. Der Wirkungsquerschnitt für einen Einfachstreuungsprozess wurde dabei nach dem Modell von Lovesey berechnet. Wie man sieht, wird die Vielfachstreuung bei Verwendung der "Vielfachstreuprobe" nur um etwa einen Faktor 2 reduziert. Der große Beitrag der Mehrfachstreuungsprozesse zum Streugesetz im Bereich $Q < 2 \text{ \AA}^{-1}$ macht eine Auswertung der Meßergebnisse für kleine Wellenzahlen sehr schwierig, da das korrigierte Streugesetz zu sehr vom verwendeten Modell abhängt.

Abb. 4 Das Streugesetz von Gallium bei 305 K als Funktion von Q und einem Energieübertrag von 1 meV vor und nach der Korrektur für die Vielfachstreuung. Der Wirkungsquerschnitt für einen Einfachstreuungsprozess wurde nach dem Modell von Lovesey berechnet. Die im Experiment verwendete Streuprobe wird als "Vielfachstreuprobe" bezeichnet.



III. Meßergebnisse und Diskussion

Es wurden die Flugzeitspektren von flüssigem Gallium bei einer Einfallenergie von 5.2 meV für 36 verschiedene Streuwinkel zwischen 1.5° und 165° aufgenommen. Die Temperatur der Probe betrug in einem Falle 305 K [Schmelztemperatur von Gallium: 301 K], während für eine zweite Messung eine Temperatur von 1253 K gewählt wurde. Um eine vernünftige Zählrate im inelastischen Teil der Spektren zu bekommen, war in beiden Fällen eine Meßdauer von etwa 14 Tagen notwendig. Für die Messung der quasielastischen Streuung bei Temperaturen von 273, 285, 293, 301, 313 und 323 K genügte hingegen eine Meßzeit von jeweils 24 Stunden, da nur solche Streuwinkel von Interesse waren, die dem ersten Maximum des Strukturfaktors entsprechen. In diesem Bereich ist die Streuwahrscheinlichkeit für kleine Energieüberträge am größten. Für die Leermessung wurde etwa ein Drittel der Meßzeit verwendet, die für die Probenmessung aufgewendet wurde.

Abb. 5 zeigt ein Beispiel für die Rohdaten, wie sie während einer laufenden Messung auf dem Sichtgerät der MIDAS-Anlage eingesehen werden können. Die Untergrundkorrektur ist hier jedoch bereits durchgeführt. Um die Statistik zu verbessern, wurden außerdem jeweils 4 Kanäle zusammengefaßt. Am auffallendsten ist die Verbreiterung der quasielastischen Linie bei der höheren Temperatur, die durch die größere Diffusionskonstante verursacht wird. Es muß darauf hingewiesen werden, daß die Maxima der Streuverteilung bei 1253 K sich bei der Umrechnung der Flugzeitspektren in $S[Q, \omega]$ zu $\omega = 0$ verschieben. An diesem Beispiel wird deutlich, daß die Diskussion der inelastischen Streuung an Hand von Flugzeitspektren sehr leicht zu Fehlinterpretationen führen kann.

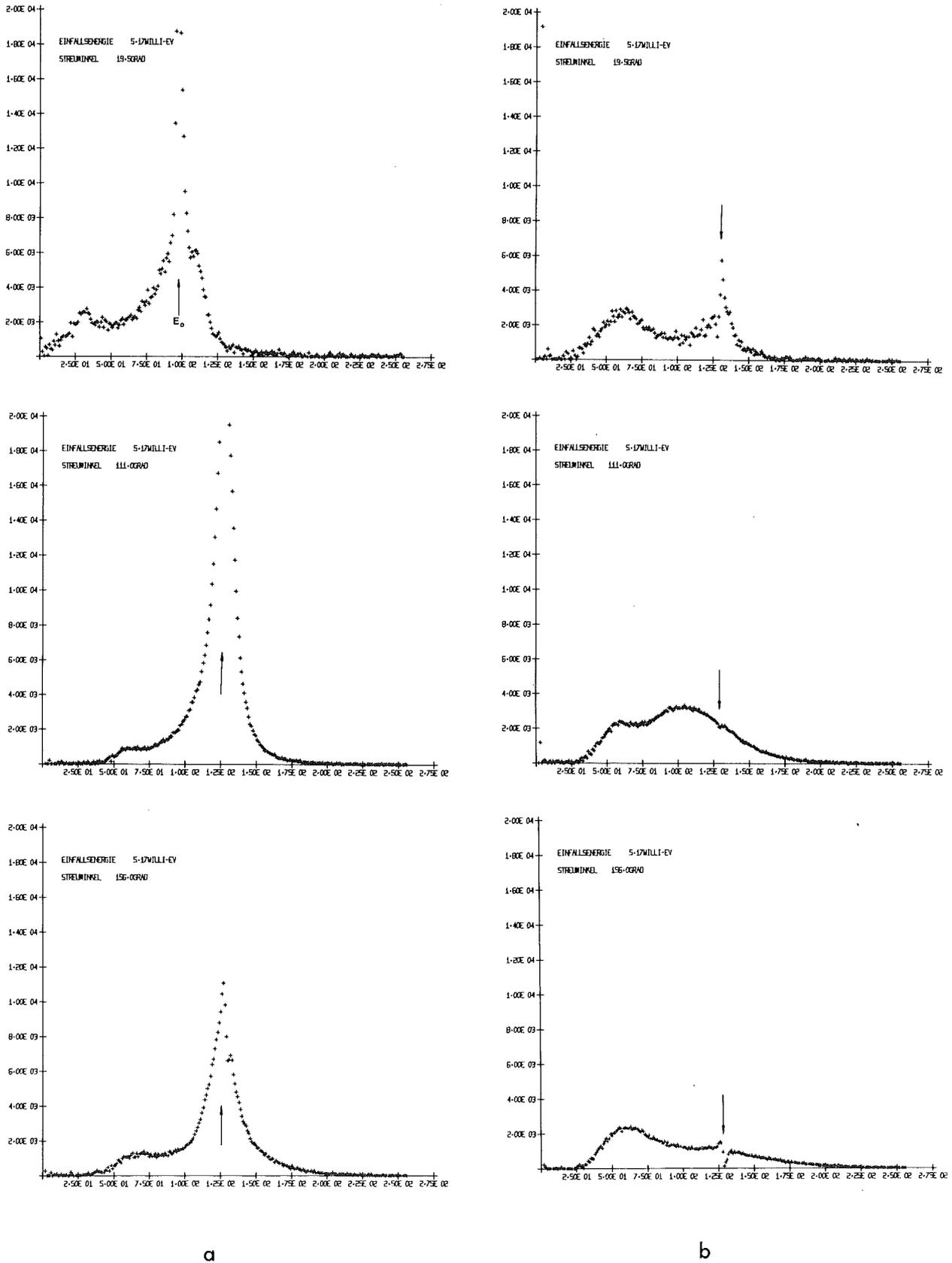


Abb. 5 Beispiele für die gemessene Streuung am flüssigen Gallium bei 305 K [a] und 1253 K [b] in drei verschiedenen Streurichtungen. Aufgetragen ist die Zählrate pro Flugzeitkanal [Breite $16 \mu \text{ sec}$]. Die Lage der elastisch gestreuten Neutronen ist durch einen Pfeil gekennzeichnet.

III-1 Das Streugesetz von Gallium bei 305 K

Abb. 6 zeigt das symmetrisierte Streugesetz $S_o [Q, \omega]$ für flüssiges Gallium bei einer Temperatur von 305 K als Funktion von Q für ausgewählte Energieüberträge $\hbar \omega$. Es wurde mit dem in Abschnitt II-4 beschriebenen Verfahren aus den Flugzeitspektren bestimmt und mit dem Modell von Lovesey auf Vielfachstreuung korrigiert.

Bei einem Vergleich mit dem Strukturfaktor [siehe Abb. 13, Seite 36] stellt man fest, daß sich dessen Eigenschaften im Streugesetz bei kleinen ω -Werten wieder spiegeln. Für große Energieüberträge treten hingegen an den Stellen der Maxima von $S[Q]$ Minima auf. Einige mögliche Erklärungen für dieses Verhalten werden im folgenden aufgezeigt.

Einer der ersten und einfachsten Ansätze, das kohärente Streugesetz zu beschreiben, wurde von Vineyard [23] vorgeschlagen. Mit Hilfe der im Kapitel I-1 eingeführten Korrelationsfunktionen läßt sich dieser Ansatz schreiben:

$$G_d[r, t] = \int dr' g[r'] G_s[r - r', t] \quad \text{III-1}$$

Diese Beziehung ist wegen der anschaulichen Bedeutung der in III-1 eingehenden Funktionen ohne weiteres verständlich. Die Näherung liegt in der Vernachlässigung der Bewegung des Atoms, das sich zur Zeit $t = 0$ in $r = 0$ befindet. Mit Hilfe des Faltungstheorems ergibt sich aus III-1 mit I-4 und I-14 durch Fouriertransformation:

$$S[Q, \omega] = S_{inc}[Q, \omega] \cdot S[Q] \quad \text{III-2}$$

Gleichung III-1 wird deshalb auch Faltungsnäherung genannt.

Da $S_{inc}[Q, \omega]$ eine schwach veränderliche Funktion von Q ist, sollte $S[Q, \omega]$ demnach einen dem Strukturfaktor ähnlichen Verlauf haben. Dies ist nach Abb. 6 für kleine Energien zwar der Fall, für große Energieüberträge versagt jedoch die Vineyard-Näherung.

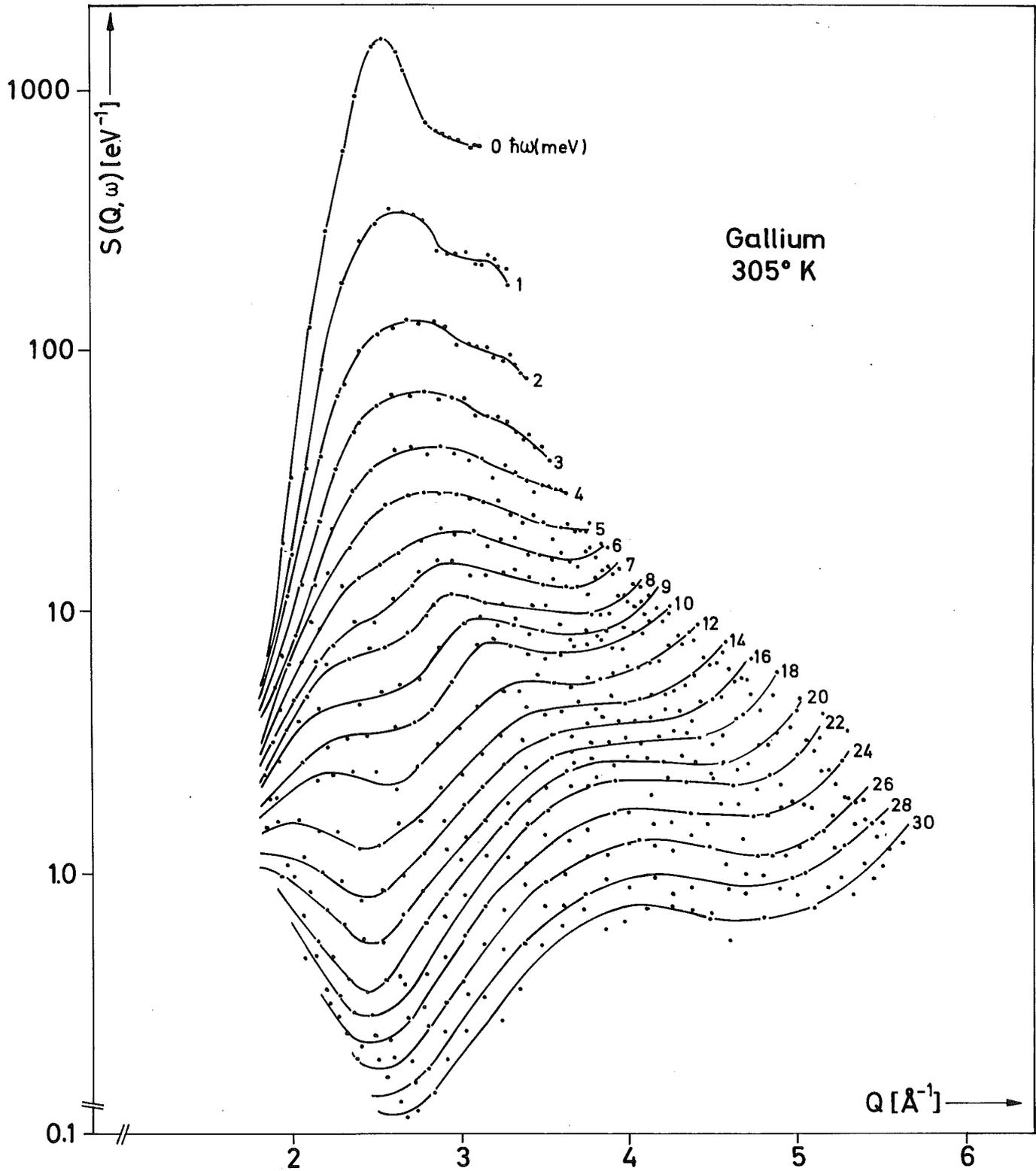


Abb. 6 Streugesetz von Gallium bei 305 K als Funktion von Q für ausgewählte Energieüberträge $\hbar\omega$.

Qualitativ lassen sich die Eigenschaften des Streugesetzes erklären, wenn man das Phononenkonzept vom Festkörper auf die Flüssigkeit überträgt, wie das zum Beispiel in dem Modell von Egelstaff [24] geschieht. Bei polykristallinen Materialien, deren Streuspektren in der Nähe der Schmelztemperatur denen der flüssigen Phase sehr ähnlich sind, liegt ein solches Verfahren nahe. Kupfer mit einer Debye-Temperatur von 300 K und einem Schmelzpunkt von 1356 K, sowie Rubidium mit $\Theta_D = 62$ K und $T_M = 301$ K sind Beispiele hierfür [25]. Im Egelstaff-Modell werden für Wellenzahlen, die den Maxima von $S[Q]$ entsprechen, vor allem transversale Phononen angeregt, die bei kleinen Energieüberträgen den Hauptbeitrag in der Frequenzverteilung liefern. Mit zunehmender Energie nimmt der Anteil der transversalen Phononen ab, während der Beitrag der longitudinalen Phononen anwächst. Dieser sollte sich im Streugesetz zu beiden Seiten der Maxima von $S[Q]$ bemerkbar machen. Inwieweit sich mit einem solchen Modell eine quantitative Übereinstimmung mit den Meßergebnissen erreichen läßt, kann nur eine quantitative Rechnung ergeben. Da hierfür jedoch neben der Frequenzverteilung eine mittlere Dispersion benötigt wird, die sich für die komplizierte Struktur von festem Gallium nur schwer beschaffen läßt, wurde eine solche Rechnung nicht durchgeführt. Eine einfache Erklärung für das Verhalten von $S[Q, \omega]$ ergibt sich aus den Momentenrelationen: Da $\bar{\omega}_2$ proportional zu Q^2 anwächst, muß in dem Bereich, in dem $S[Q, \omega = 0]$ mit größer werdenden Q abfällt, das Streugesetz bei höheren Energieüberträgen mit Q ansteigen. Abb. 7 zeigt einen Vergleich des experimentell bestimmten 2. Moments mit der theoretischen Kurve. Aus der Abweichung bei Q -Werten $\gtrsim 3 \text{ \AA}^{-1}$ läßt sich schließen, daß das gemessene Streugesetz mit wachsenden ω -Werten steiler abfallen mußte, da zu $\bar{\omega}_2$ vor allem große ω beitragen. Das nullte Moment, das im wesentlichen vom Streugesetz bei kleinen ω bestimmt wird, stimmt dagegen recht gut mit dem von Narten [26] gemessenen Strukturfaktor überein. Ohne Korrektur für Vielfachstreuprozesse ergeben sich für $\bar{\omega}_0$ und $\bar{\omega}_2$ zum Teil sehr viel höhere Werte. Es ist daher nicht auszuschließen, daß das in Abb. 6 dargestellte Streugesetz noch Anteile von der Mehrfachstreuung enthält.

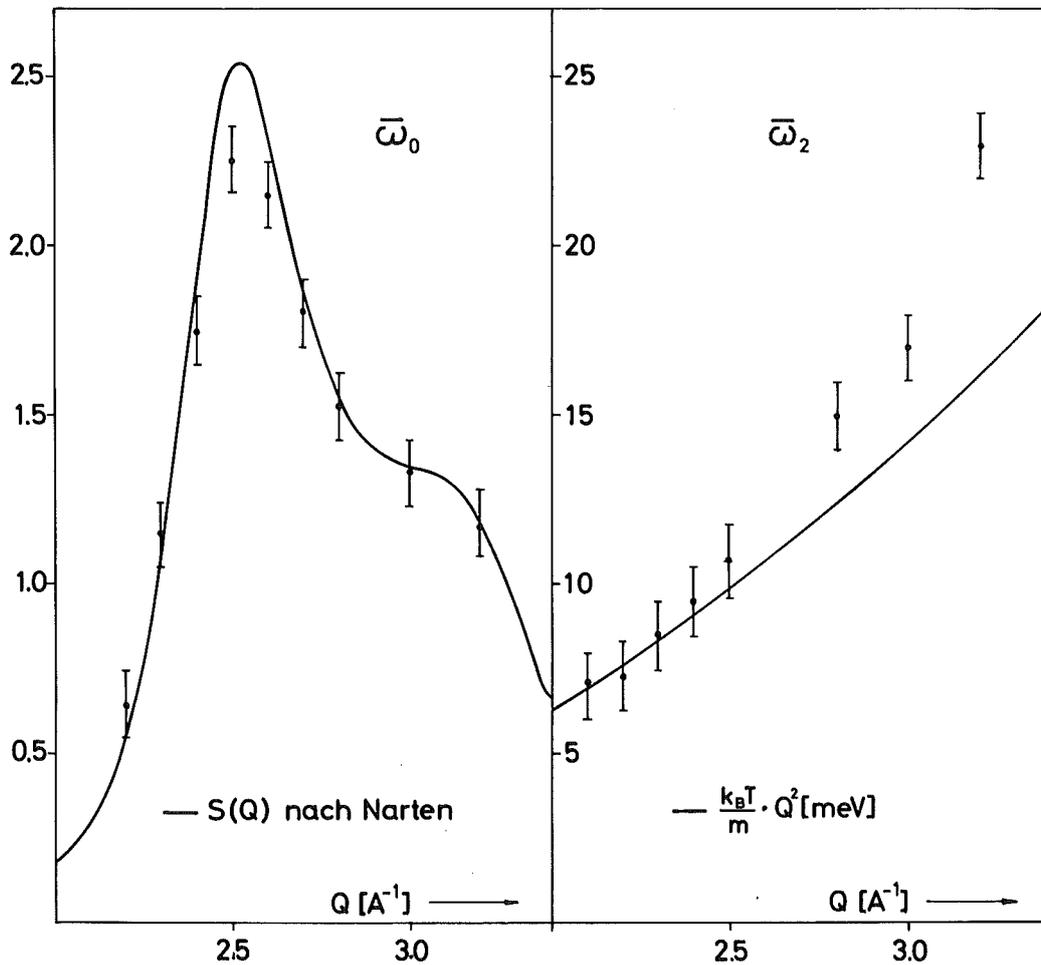


Abb. 7 Nulltes Moment $\bar{\omega}_0$ und zweites Moment $\bar{\omega}_2$ des bei 305 K gemessenen Streugesetzes [•••] im Vergleich mit dem Strukturfaktor von Narten [26] und der theoretischen Kurve nach de Gennes [9] [—]

III-2 Hochfrequenzdispersion

Um das im vorigen Abschnitt diskutierte experimentelle Streugesetz mit Modellrechnungen vergleichen zu können, muß die Hochfrequenzdispersion ω_∞ bestimmt werden. Nach I-19 ist ω_∞ gegeben durch den Ausdruck:

$$\omega_\infty^2 [Q] = \frac{3k_B T}{m} Q^2 + \frac{\rho}{m} \int d\vec{r} g[r] \frac{\partial^2 v[r]}{\partial z^2} [1 - \cos Q z]$$

Sieht man vom ersten Term ab, so hat ω_∞ eine ähnliche Form wie die Dispersion der Phononen in einem Festkörper. Für die Kraftkonstanten steht hier die zweite Ab-

leitung des Paarpotentials und die Summe über die Gittervektoren ist durch ein Integral ersetzt, wobei wegen der kontinuierlichen Verteilung der Atomabstände die Paarverteilungsfunktion $g[r]$ als Gewichtungsfaktor auftritt. Auch bei Modellen, die nicht vom Festkörper ausgehen, läßt sich also über ω_∞ eine Analogie zum Phononenkonzept des Festkörpers herstellen.

Um ω_∞ nach I-19 berechnen zu können, müssen Näherungen gemacht werden, da das Paarpotential $v[r]$ nicht bekannt ist. Ähnlich wie bei Hubbard und Beeby [27] wurde daher angenommen, daß die mit $g[r]$ gewichtete erste und zweite Ableitung von $v[r]$ Funktionen sind, die im wesentlichen aus einer scharfen Linie an der Stelle r_0 bestehen und somit durch δ -Funktionen ersetzt werden können. Dabei entspricht r_0 der Lage des ersten Maximums von $g[r]$. Man erhält dann die Näherungsformel:

$$\omega_\infty^2 [Q] = \frac{3k_B T}{m} Q^2 + \omega_1^2 \left\{ 1 - 3 \frac{\sin Q r_0}{Q r_0} - 6 \frac{\cos Q r_0}{[Q r_0]^2} + 6 \frac{\sin Q r_0}{[Q r_0]^3} \right\} \quad \text{III-3}$$

$$- \omega_2^2 \left\{ 1 + 3 \frac{\cos Q r_0}{[Q r_0]^2} - 3 \frac{\sin Q r_0}{[Q r_0]^3} \right\}$$

Wenn r_0 exakt mit dem Minimum von $v[r]$ übereinstimmt, verschwindet der dritte Term in III-3 und die Gleichung geht in den von Hubbard und Beeby angegebenen Ausdruck für ω_∞ über. Um die offenen Parameter ω_1 und ω_2 zu bestimmen, wurde die Q -abhängige Halbwertsbreite der quasielastischen Streuung $\Delta\omega[Q]$, für die sich in den Modellen sehr einfache Ausdrücke angeben lassen, mit Hilfe von III-3 berechnet und an die experimentell bestimmten Werte angepaßt. Das Ergebnis ist für eine Rechnung nach Pathak und Singwi in Abb. 8 dargestellt.

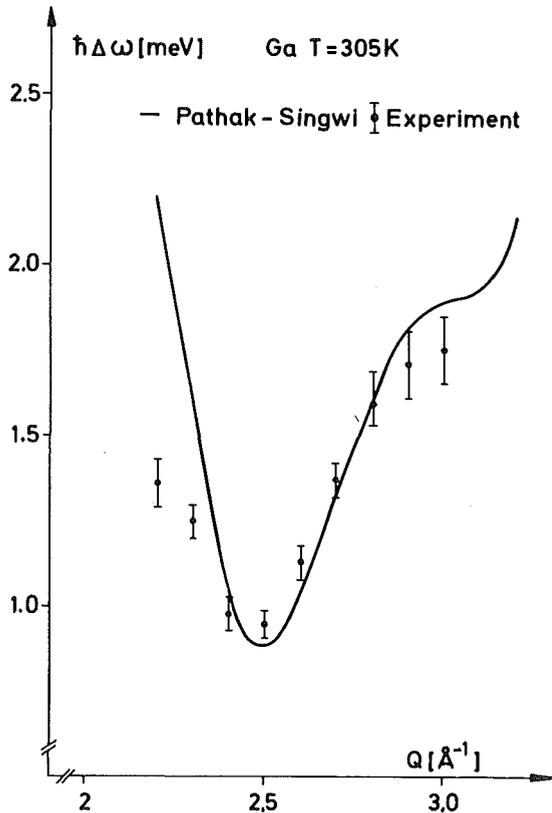


Abb. 8
 Halbwertsbreite des experimentell
 bestimmten Streugesetzes $S[Q, \omega]$
 im Bereich des Hauptmaximums des
 Strukturfaktors $S[Q]$ [de Gennes
 narrowing].

Abb. 9 zeigt die auf diese Weise bestimmte Hochfrequenzdispersion. Zum Vergleich ist die von Chen u.a. [28] angegebene Dispersion eingezeichnet, die mit Hilfe eines Pseudopotentials berechnet wurde. Da Gallium zu den Elementen mit teilweiser homöopolarer Bindung gehört und es nicht ausgeschlossen werden kann, daß Reste dieser Bindung in der flüssigen Phase erhalten bleiben, kann diese Methode zu falschen Ergebnissen führen. Eine direkte Bestimmung des 4. Moments aus dem gemessenen Streugesetz ist sehr schwierig und wurde bisher nicht durchgeführt. Der Hauptbeitrag zu $\bar{\omega}_4$ wird von großen Energieüberträgen geliefert, bei denen $S[Q, \omega]$ auf weniger als 1 % des Wertes bei $\omega = 0$ abgefallen ist. In diesem Bereich ist die Statistik sehr schlecht und kleine Fehler bei der Korrektur des Untergrundes machen sich sehr stark bemerkbar. Trotz dieser Schwierigkeiten wurde versucht, ω_∞ auf diese Weise zu bestimmen. In dem Q -Bereich, in dem dies möglich war, ist das Ergebnis in guter Übereinstimmung mit der nach der Näherungsformel II-3 berechneten Hochfrequenzdispersion.

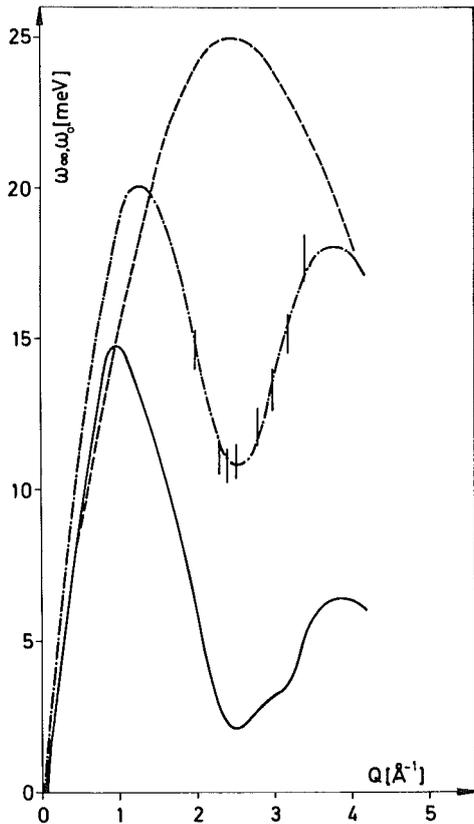


Abb. 9
 Hochfrequenzdispersion ω_{∞} , mit der Näherungsformel III-3 berechnet [---] und von Chen [28] mit Hilfe eines Pseudopotentials bestimmt [----]. Für einige Q-Werte ist das auf das zweite Moment normierte, experimentell bestimmte vierte Moment eingetragen [|||]. Die isotherme Dispersion ω_0 wurde mit dem von Narten [26] gemessenen Strukturfaktor berechnet [—].

Die isotherme Dispersion $\omega_0 [Q]$, die mit Hilfe des von Narten gemessenen Strukturfaktors berechnet wurde, ist im unteren Teil von Abb. 9 dargestellt. Sowohl ω_{∞} als auch ω_0 zeigen für kleine Wellenzahlen einen linearen Anstieg in Q . Also:

$$\omega_{\infty} = c_{\infty} Q \quad \text{und} \quad \omega_0 = c_0 Q \quad \text{für kleine } Q$$

Es gilt:

$$c_0 = [k_B T / m S[o]]^{1/2} \quad \text{und} \quad S[o] = \rho_0 k_B T \cdot X_T \quad X_T = \text{isotherme Kompressibilität}$$

Für c_{∞} ergibt sich ein Wert, der etwa mit der Schallgeschwindigkeit c_s übereinstimmt. c_s wird durch die adiabatische Kompressibilität χ_s bestimmt. Im Falle von Ga unterscheiden sich die spezifischen Wärmen c_p und c_v und damit auch χ_T und χ_s nur sehr wenig, so daß die Übereinstimmung verständlich wird. Dagegen ist c_{∞} etwa von der gleichen Größe wie die Schallgeschwindigkeit, die sich mit Hilfe der elastischen Konstanten c_{11} für einen harmonischen Festkörper berechnen läßt, dessen Dichte der flüssigen Phase entspricht:

$$c_{\infty} \approx \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}} = 4 \times 10^5 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$$

Die Analogie zur Dispersion der Phononen in einem Festkörper ist also auch hier gegeben.

III-3 Vergleich der Meßresultate mit den Modellrechnungen

Mit Hilfe der im Kapitel I-2 diskutierten Gleichungen I-17, I-20, I-21 wurde das Streugesetz für Gallium bei $T = 305 \text{ K}$ nach Sears, Lovesey und Pathak und Singwi berechnet. Abb. 10 zeigt das Ergebnis dieser Rechnungen im Vergleich mit dem gemessenen Streugesetz für Q -Werte von 2.5 bzw. 3 \AA^{-1} . Die offenen Parameter in der Näherungsformel für ω_{∞} wurden mit dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Verfahren zu $\omega_1 = 16.2 \text{ meV}$ und $\omega_2 = 7.95 \text{ meV}$ bestimmt. Für die im Sears-Modell benötigten Konstanten wurden folgende Werte eingesetzt [29]:

$$c_p = 0.0977 \text{ cal/gr Grad}, \lambda = 0.08 \text{ cal/cmsec Grad}, \rho = 6.093 \text{ gr/cm}^3.$$

c_v wurde aus c_p , der isothermen Kompressibilität χ_T und dem Ausdehnungskoeffizienten α zu $c_v = 0.0888 \text{ cal/gr Grad}$ berechnet. Der Wert für die Scherviskosität von $\eta = 2.06 \text{ cp}$ wurde einer Arbeit von Hunter und Hovan [30] entnommen. Aus den Ultraschall-Absorptionsmessungen dieser Autoren konnte die Volumviskosität zu $\xi = 0.735 \text{ cp}$ berechnet werden.

Obwohl das Modell von Sears sowohl die Momentenrelationen erfüllt, als auch im hydrodynamischen Grenzfall und für große Q gültig ist, sind die Abweichungen

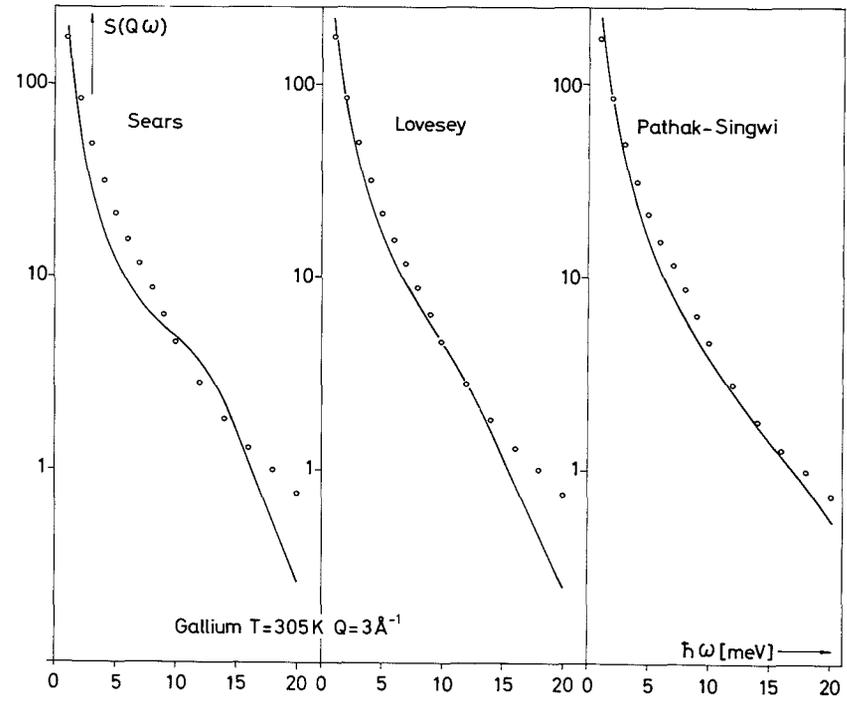
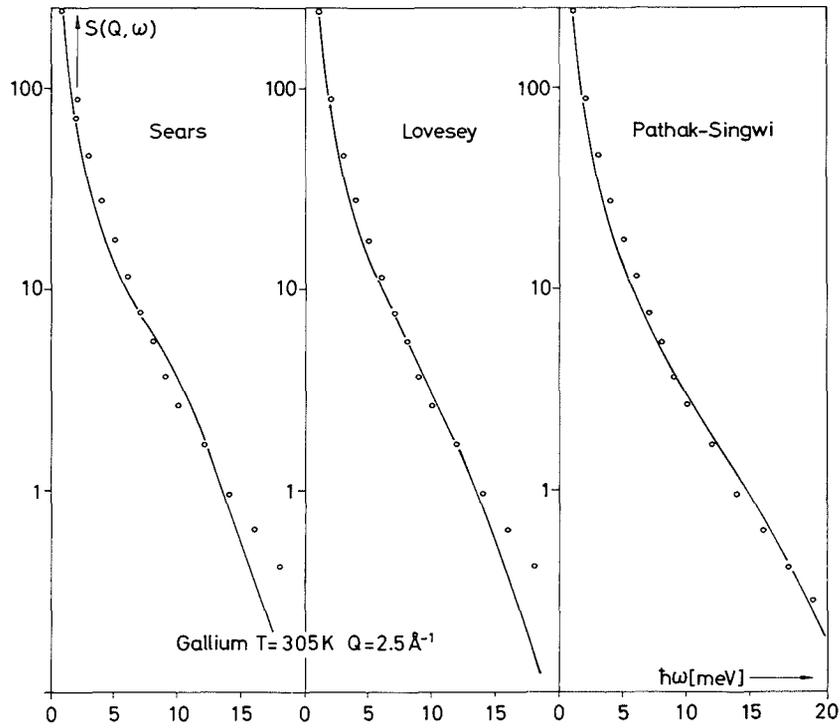


Abb. 10 Vergleich des gemessenen Streugesetzes $S[Q, \omega]$ bei konstantem Q für $T = 305\text{K}$ [$\circ \circ \circ$] mit den Modellrechnungen. [—].

vom gemessenen Streugesetz größer, als bei den beiden anderen Modellen. Daraus können wir schließen, daß die Erfüllung von Grenzbedingungen und integraler Eigenschaften noch keine Gewähr dafür bietet, daß der von der Neutronenstreuung erfaßte Bereich von $S[Q, \omega]$ im Detail richtig wiedergegeben wird.

Am auffallendsten ist die ausgeprägte Schulter im Streugesetz von Sears, die weder in den beiden anderen Modellen noch im gemessenen Streugesetz mit derselben Deutlichkeit auftritt. Nach der im Kapitel III-2 aufgezeigten formalen Analogie zwischen der Hochfrequenzdispersion ω_{∞} und der Dispersion der Phononen in einem Festkörper, würde ein solches Abweichen vom glatten Verlauf nicht überraschen. Für das mehr oder weniger deutliche Auftreten solcher Schultern in $S[Q, \omega]$ wird jedoch die Dämpfung der kollektiven Anregungen entscheidend sein, die sich mit der im Kapitel I-2 eingeführten Größe $\tau[Q]$ beschreiben läßt.

Da der Ansatz I-22 von Lovesey für $\tau[Q]$ wohl die kritischste Stelle in diesem Modell darstellt, wurde versucht, $\tau[Q]$ noch auf andere Weise zu bestimmen:

Für kleine Energieüberträge $\hbar\omega \rightarrow 0$ geht I-20 in eine Lorentzkurve über, deren Halbwertsbreite $\Delta\omega[Q]$ mit $\tau[Q]$ auf folgende Weise verknüpft ist:

$$\tau[Q] = 2 \omega_0^2[Q] / [\omega_{\infty}^2[Q] \cdot \Delta\omega[Q]] \quad \text{III-4}$$

Mit Hilfe von III-4 läßt sich $\tau[Q]$ aus der gemessenen Halbwertsbreite der quasi-elastischen Streuung berechnen.

Die auf diese Weise bestimmten und die nach I-22 berechneten $\tau[Q]$ sind von der gleichen Größenordnung, wie die aus einem least-square-fit erhaltenen Werte. Beim Fiterfolgte die Anpassung an das gesamte Streugesetz, wobei ω_{∞} als zweiter Fitparameter verwendet wurde [s. Abb. 11 und 12]. Die Schwingungsdauer von Anregungen mit der Energie $\hbar\omega$ wäre demnach sehr viel größer als $\tau[Q]$, was das Fehlen von ausgeprägten Strukturen im gemessenen Streugesetz bei höheren Frequenzen verständlich macht. In einem Bild, das nicht vom Festkörper ausgeht, läßt sich der Einfluß von $\tau[Q]$ auf das Streugesetz wie folgt diskutieren:

Nach Zwanzig [31] sollten die Maxima der Funktion $\omega^2 S [Q = \text{const}, \omega]$ die Dispersion von longitudinalen Anregungen in einer Flüssigkeit beschreiben. In Abb. 12 sind die Lagen dieser Maxima im Vergleich zur Hochfrequenzdispersion dargestellt. In dem Q -Bereich, der dem Maximum von $S [Q]$ entspricht, liegen diese sehr viel tiefer als ω_∞ , während sie sich zu beiden Seiten der Hochfrequenzdispersion nähern. Beide Kurven sollten ineinander übergehen, wenn ungedämpfte Anregungen im Sinne von Zwanzig vorliegen würden.

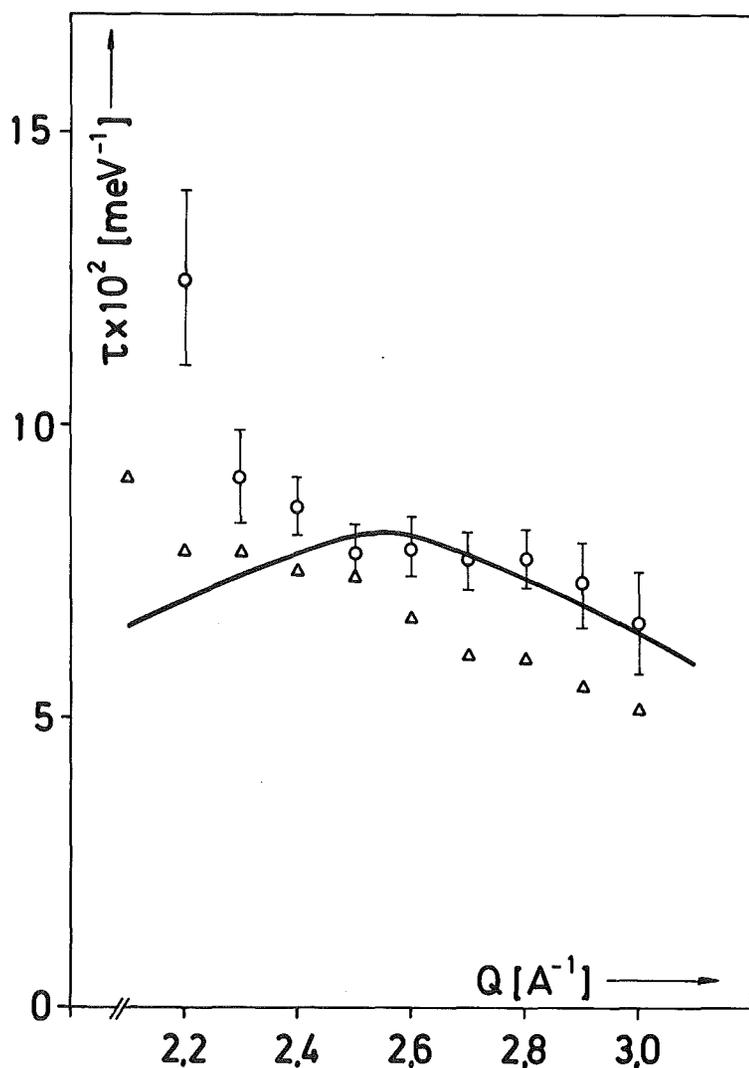


Abb. 11 Bestimmung der Relaxationszeit $\tau [Q]$
 \circ aus den experimentellen Halbwertsbreiten nach III-4
nach dem Ansatz I-22 von Lovesey
 \triangle aus der Anpassung des Modells von Lovesey an das
gemessene Streugesetz, wobei ω_∞ als zweiter Fit-
parameter verwendet wurde.

Quantitativ läßt sich dies mit Hilfe des Modells von Lovesey schreiben:

$$\text{Max} \left\{ \omega^2 S[Q, \omega] \right\} \approx \omega_{\infty} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{1}{\omega_{\infty}^2 \tau^2} \right\}^{1/2} \quad \text{III-5}$$

Für $\omega_{\infty} \tau \gg 1$ werden demnach die Maxima von $\omega^2 S[Q, \omega]$ durch ω_{∞} beschrieben. Die oben bestimmten Werte für ω_{∞} und $\tau[Q]$ und die sich aus dem gemessenen Streugesetz ergebenden Lagen der Maxima sind innerhalb der Fehlergrenzen mit Gleichung III-5 verträglich.

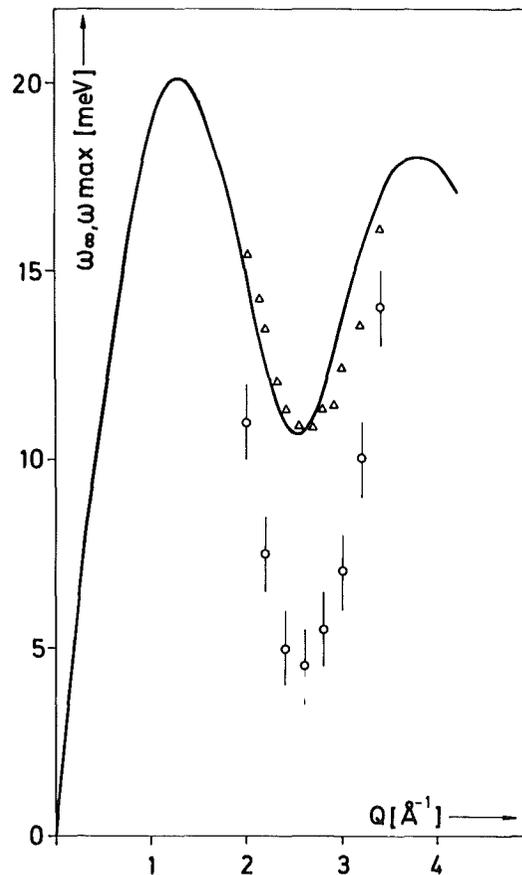


Abb. 12 Vergleich der nach III-3 berechneten Hochfrequenzdispersion ω [—] bei $T = 305 \text{ K}$ mit den Maxima der Funktion $\omega^2 S[Q, \omega]$ [$\circ \circ \circ$]. Zusätzlich sind die Werte für ω_{∞} eingetragen, die sich aus einem Fit des Lovesey Modells an das gemessene Streugesetz ergaben, wobei die Relaxationszeit τ als zweiter Fit-Parameter verwendet wurde [$\Delta \Delta \Delta$].

III-4 Das Streugesetz von Gallium bei 1253 K

Zur Berechnung der Vielfachstreuung nach dem im Abschnitt II-5 beschriebenen Verfahren wird der Strukturfaktor $S[Q]$ in einem großen Q -Bereich benötigt. Messungen von $S[Q]$ für Temperaturen > 1100 K liegen bisher nicht vor. $S[Q]$ mußte daher näherungsweise berechnet werden. Dies kann mit Hilfe der Percus-Yevick-Gleichung geschehen, die sich für ein hard-core Potential analytisch lösen läßt [6]. Der hard-core Durchmesser R geht dabei in Form der Packungsdichte η ein, die definiert ist durch:

$$\eta = \frac{1}{6} \pi \rho R^3 \quad \rho = \text{Teilchenzahldichte}$$

Da $S[0]$ aus der isothermen Kompressibilität berechnet werden kann, ist es im Prinzip möglich $S[Q]$ parameterfrei zu bestimmen. Auf diese Weise gelingt es im allgemeinen jedoch nicht, den gemessenen Strukturfaktor richtig zu beschreiben. Es ist daher üblich [32] die Größen R und η zu entkoppeln und als freie Parameter zu benutzen. Als Test wurde zunächst der Strukturfaktor für Gallium bei 305 K mit dieser Methode berechnet. Das Ergebnis ist für Werte von $R = 2.665 \text{ \AA}$ und $\eta = 0.45$ in Abb. 13 im Vergleich mit dem von Narten gemessenen Strukturfaktor dargestellt. Bis auf die fehlende Schulter bei 3 \AA^{-1} ist die Übereinstimmung zumindest ausreichend, um damit Korrekturen am gemessenen Streugesetz zu berechnen.

Aus den von Laschko und Poltawjew [33] gemessenen Strukturfaktoren von Gallium im Temperaturbereich von 292 K bis 1123 K wurde für $T = 1253$ K η und R zu 0.347 bzw. 2.405 \AA abgeschätzt. Abb. 14 zeigt den damit berechneten und den aus dem korrigierten Streugesetz bestimmten Strukturfaktor.

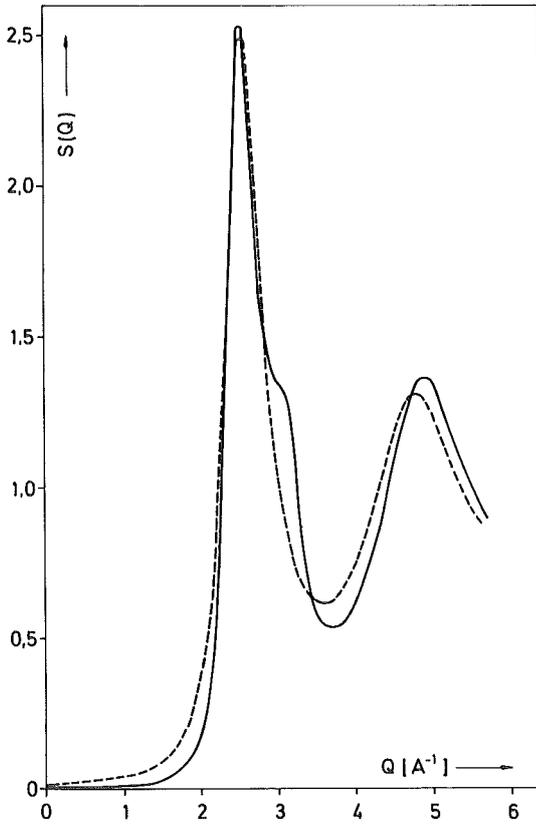


Abb. 13 Strukturfaktor $S[Q]$ von flüssigem Gallium, gemessen bei 293 K von Narten [26] mit Neutronen und Röntgenstrahlen [—]. $S[Q]$ berechnet mit dem Modell harter Kugeln [---].

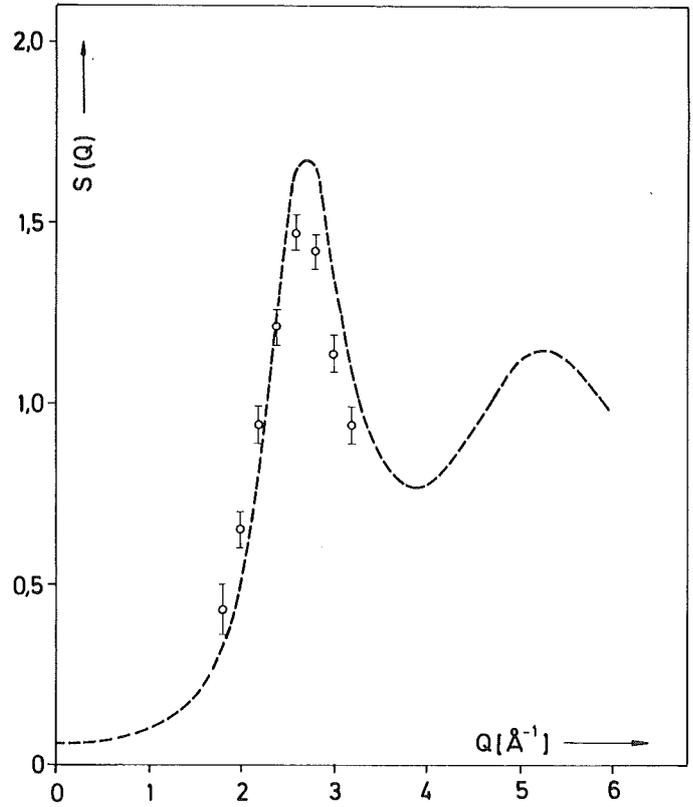


Abb. 14 Der Strukturfaktor von Gallium bei 1253 K \circ aus dem gemessenen Streugesetz bestimmt --- berechnet mit dem Modell harter Kugeln.

Das mit dem Modell von Lovesey korrigierte Streugesetz ist in Abb. 15 dargestellt. Auffallend ist, daß die Schulter im Streugesetz bei 305 K, die bei kleinen Energien in der Nähe von 3 \AA^{-1} angedeutet ist und deutlicher im Strukturfaktor zu finden ist, bei der sehr viel höheren Temperatur von 1253 K nicht mehr auftritt. Es gibt Überlegungen [34], die dieses ungewöhnliche Verhalten auf eine noch vorhandene Neigung zur Molekülbildung in der Nähe der Schmelztemperatur zurückführen. Im orthorhombischen kristallinen Gallium hat jedes Atom einen nächsten Nachbarn im geringen Abstand von 2.44 \AA . Durch diese Struktur wird eine solche Vermutung nahegelegt. Eine Bestätigung hierfür kann jedoch weder aus der Paarverteilungsfunktion $g[r]$ noch aus dem gemessenen Streugesetz abgeleitet werden.

Der wesentliche Unterschied der Streugesetze bei 305 K und 1253 K wird durch die sehr viel größere Diffusion der Atome bei der höheren Temperatur bestimmt. Die

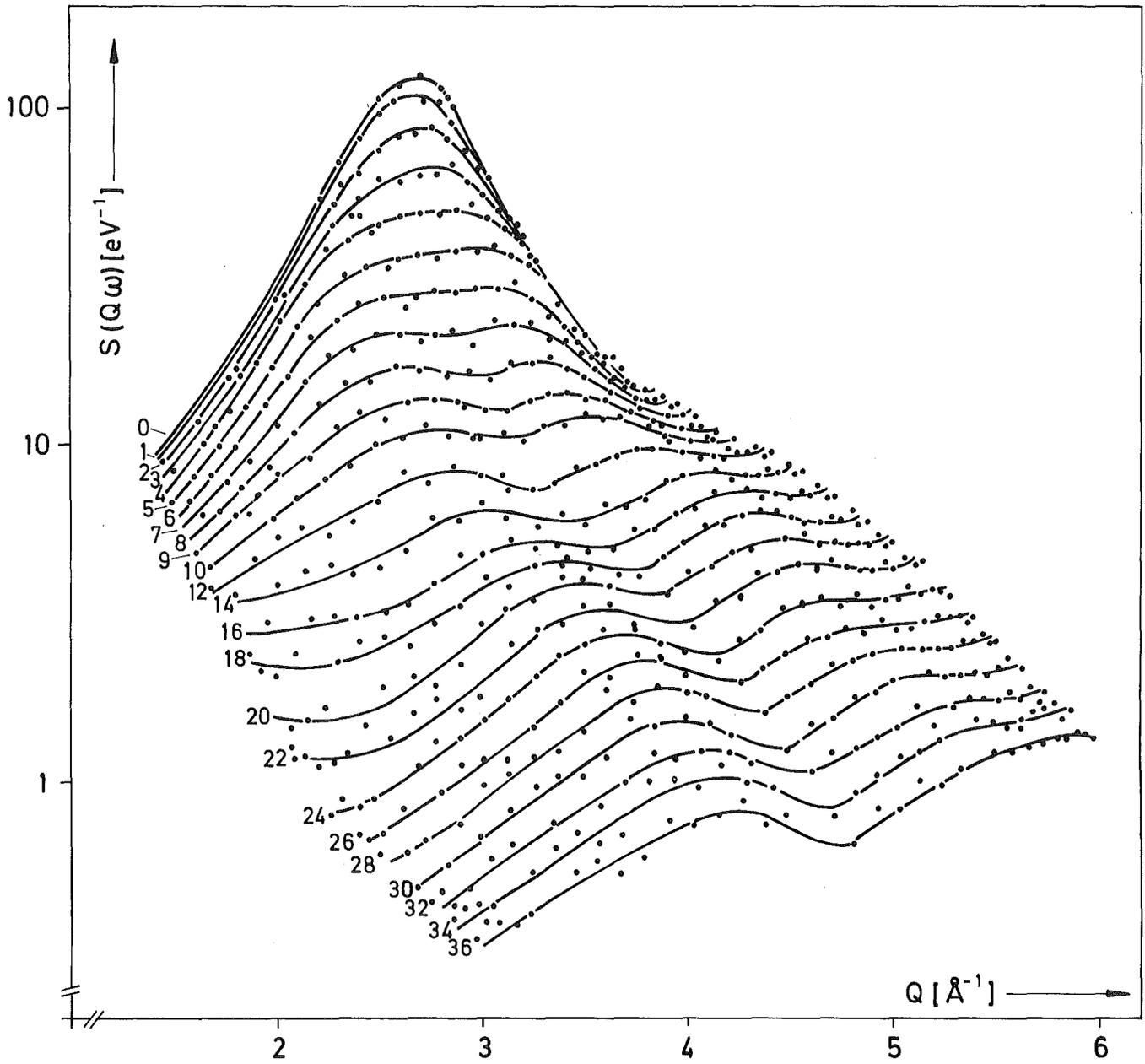


Abb. 15 Streugesetz von Gallium bei 1253 K als Funktion von Q für ausgewählte Energieüberträge $\hbar\omega$.

macht sich vor allem in einer Verbreiterung der Halbwertsbreite der quasielastischen Streuung bemerkbar [s. Abb. 8 und 16]. Eine grobe Abschätzung der unterschiedlichen Diffusionskonstanten D läßt sich auf folgende Weise durchführen:

Für ein einfaches Diffusionsmodell [Ficksches Gesetz] ist die Halbwertsbreite des inkohärenten Streugesetzes gegeben durch:

$$\Delta \omega[Q] = 2 \hbar D Q^2 \quad \text{III-6}$$

Mit dem Ansatz von Vineyard für $S[Q, \omega]$ III-2 kann D nach III-6 aus der gemessenen Halbwertsbreite des kohärenten Streugesetzes berechnet werden. Für $T = 305 \text{ K}$ ergibt sich danach für D ein Wert von $1.79 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ [Literaturwert [35]: $1.67 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$], während für $T = 1253 \text{ K}$ D auf einen etwa zehnmal so großen Wert von $1.65 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ angestiegen ist [hier liegen keine Literaturangaben vor].

In Abb. 17 ist die nach dem im Kapitel III-2 beschriebenen Verfahren bestimmte Hochfrequenzdispersion im Vergleich zu dem aus den experimentellen Daten erhaltenen normierten 4. Moment und den Maxima von $\omega^2 S[Q, \omega]$ aufgetragen. Die Parameter ω_1 und ω_2 wurden zu $\omega_2 = 0$ und $\omega_1 = 14.2 \text{ meV}$ bestimmt. Die Verschiebung von ω_∞ nach höheren Frequenzen mit steigender Temperatur ist dabei im wesentlichen durch den ersten Term in Gleichung I-19 gegeben, so daß der zweite Term, der das Paarpotential enthält, als weitgehend temperaturunabhängig angesehen werden kann. Von diesem Ergebnis wollen wir bei der Beschreibung des Temperaturverhaltens der quasielastischen Streuung im nächsten Abschnitt Gebrauch machen.

Die aus den Halbwertsbreiten $\Delta \omega[Q]$ und die nach I-22 bestimmten Werte für $\tau[Q]$ stimmen im Gegensatz zu der Messung bei 305 K nicht überein [s. Abb. 18]. Daraus muß geschlossen werden, daß die Temperaturabhängigkeit von $\tau[Q]$ [$\tau[Q] \sim T^{-1/2}$ für hohe Temperaturen] durch den Ansatz I-22 von Lovesey nur in einem beschränkten Temperaturbereich Gültigkeit hat, denn für kleine T läßt sich das Temperaturverhalten der gemessenen Halbwertsbreiten zwanglos aus I-22 ableiten.

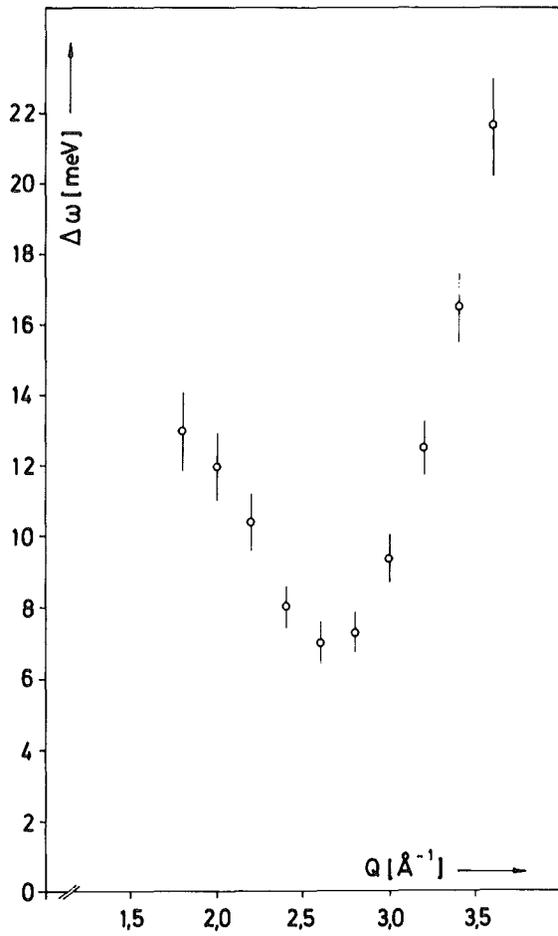
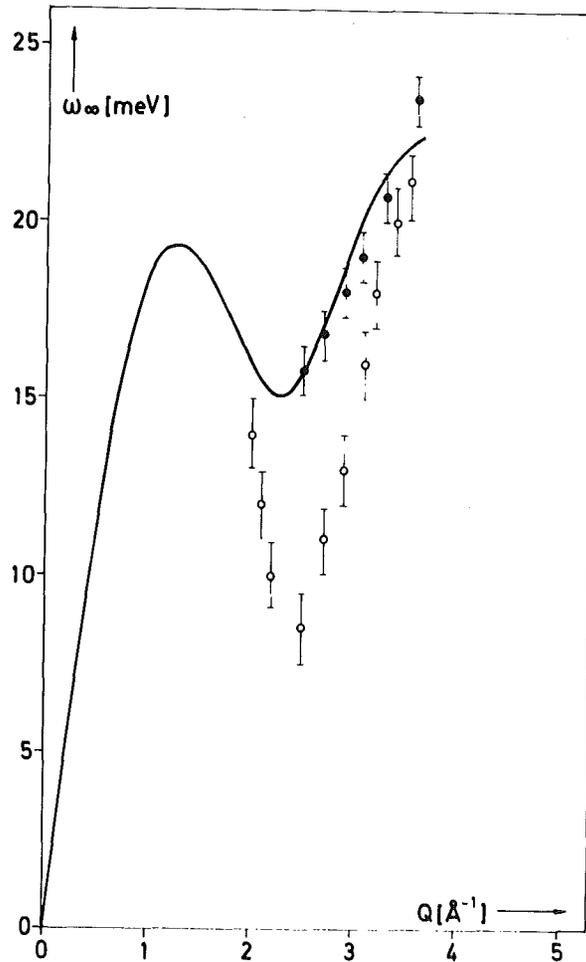


Abb. 16 Halbwertsbreite von $S[Q, \omega]$ bei 1253 K im Bereich des Hauptmaximums von $S[Q]$ [de Gennes narrowing]

Abb. 17 Vergleich der Hochfrequenzdispersion ω_∞ von Gallium bei 1253 K [—] mit den Maxima der Funktion $\omega^2 S[Q, \omega]$ [\circ]. Für einige Q-Werte ist die aus dem 4. Moment des gemessenen Streugesetzes bestimmte Hochfrequenzdispersion eingezeichnet [\blacktriangleright].



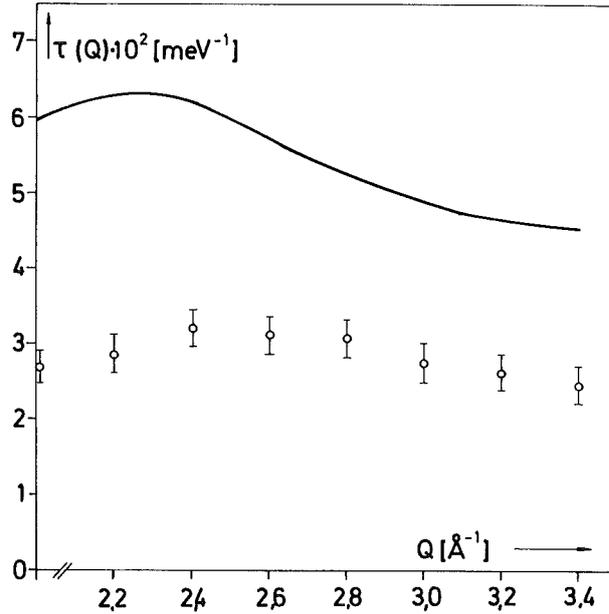


Abb. 18 Relaxationszeit $\tau[Q]$ bei $T = 1253$ nach der Formel I-22 berechnet [—] und mit Hilfe der experimentellen Halbwertsbreiten nach III-4 bestimmt [○] []

III-5 Quasielastische Streuung

Es wurde die quasielastische Streuung für 6 verschiedene Temperaturen kurz oberhalb und unterhalb der Schmelztemperatur für Q -Werte gemessen, die dem ersten Maximum von $S[Q]$ entsprechen. Das Streugesetz bei konstantem Q läßt sich durch eine Lorentzkurve beschreiben, deren Halbwertsbreite in erster Näherung einen linearen Verlauf mit der Temperatur zeigt [s. Abb. 19]. Nach Lovesey läßt sich $\Delta\omega[Q, T]$ schreiben :

$$\Delta\omega[Q, T] = \frac{2 \omega_o^2[Q]}{\omega_\infty^2[Q] \cdot \tau[Q]} \approx \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{\frac{k_B T}{m} Q^2}{\left\{ \frac{3k_B T}{m} Q^2 + \omega_E^2 \right\}^{1/2}} \frac{1}{S[Q]} \quad \text{III-7}$$

mit $\omega_E^2 = \frac{\rho}{m} \int d\vec{r} g[r] \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} [1 - \cos Q z]$

für $\omega_\infty^2 \gg \omega_o^2$

$\omega_E^2 = \text{const}$ ergab sich aus dem Vergleich der Hochfrequenzdispersionen bei 305 K und 1253 K. Wegen $3 k_B T Q^2 / m \ll \omega_E^2$ und wegen der sehr schwachen Temperaturabhängigkeit des Strukturfaktors im vorliegenden Temperaturbereich, ist nach III-7 $\Delta \omega$ proportional zur Temperatur.

In einer sorgfältigen Diskussion muß jedoch die T-Abhängigkeit von $S[Q]$ berücksichtigt werden. Nach einem Vorschlag von Schneider u.a. [7] kann man dafür ansetzen:

$$S[Q] = \frac{1}{A[T - T_L] + B[Q - Q_0]^2}$$

Für $Q = Q_0$ und $T \rightarrow T_L$ geht danach $S[Q_0] \rightarrow \infty$ und $\Delta \omega \rightarrow 0$ wie es für einen kristallinen Festkörper der Fall ist. T_L würde demnach einer Grenztemperatur entsprechen, bis zu der sich eine Flüssigkeit unterkühlen läßt, wenn man Kristallisation durch Keimbildung ausschließt.

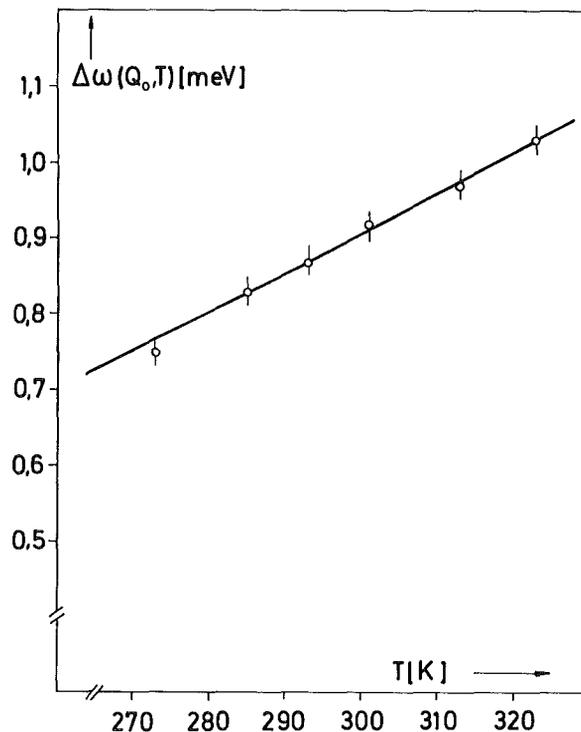


Abb. 19 Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreiten von $S[Q, \omega]$ für $Q = 2.52 \text{ \AA}^{-1}$
 \circ experimentelle Werte
 — mit Hilfe des Modells von Lovesey nach III-7 und des Ansatzes III-9 von Villain für den Strukturfaktor berechnet.

Von Carlson u.a. [36] wurde der Strukturfaktor für flüssiges Gallium in einem Temperaturbereich von 323 K bis 203 K an kleinen Tröpfchen von wenigen μ Durchmesser gemessen. Ihre Resultate stimmen nicht mit dem nach III-8 zu erwartenden Curie-Weiss Verhalten von $S[Q]$ überein. Nach Schneider wäre ein Anwachsen von $S[Q]$ von etwa 50% zu erwarten, experimentell gefunden wurde jedoch nur ein Anstieg von 20%. Dieses Ergebnis spricht mehr für den Ansatz von Villain [37], nach dem der Strukturfaktor eine schwächere Temperaturabhängigkeit zeigen sollte :

$$S[Q_o] = \frac{1}{4B} \ln \left[1 + \frac{4B Q_o^2}{A[T - T_L]} \right] \quad \text{III-9}$$

Dabei wurde angenommen, daß eine unterkühlte Flüssigkeit aus kleinen Bereichen mit festkörperähnlicher Ordnung besteht, die mit wachsendem Abstand abnimmt. Beim Phasentübergang würde demnach die Flüssigkeit in einen Polykristall übergehen. Man kann in III-9 einen Parameter eliminieren, wenn man den von Narten gemessenen Strukturfaktor bei 293 K heranzieht.

Die nach III-7 und III-9 berechneten Halbwertsbreiten für Werte von $B = 0.06$ und $T_L = 40$ K stimmen mit den aus den Messungen sich ergebenden $\Delta \omega$ sehr gut überein [s. Abb. 19]. Man darf dieses Ergebnis jedoch aus mehreren Gründen nicht überbewerten :

Der mit den oben bestimmten Konstanten B und T_L berechnete Strukturfaktor bei 1253 K ist sehr viel kleiner, als der aus der Messung bestimmte Wert für $S[Q_o]$. Allerdings ist nicht klar, inwieweit der Ansatz III-9 für Temperaturen $\gg T_L$ noch Gültigkeit hat. Von größerer Bedeutung ist daher, daß die Temperaturabhängigkeit von $\tau[Q]$, die im wesentlichen den Verlauf von $\Delta \omega[T]$ bestimmt, nicht als gesichert angesehen werden kann. Zudem ist $S[Q]$ sehr unempfindlich auf Änderungen der Parameter, so daß zur Zeit die Unsicherheit in der Bestimmung von T_L noch sehr groß ist.

Weitere Messungen der quasielastischen Streuung von Gallium in der Nähe der Schmelztemperatur liegen mit der Arbeit von Page u.a. [38] vor. Hier wurde T_L mit Hilfe des Schneiderschen Ansatzes III-8 zu 27 ± 20 K bestimmt.

Beide Ergebnisse schließen nicht aus, daß flüssiges Gallium im Prinzip bis zum absoluten Nullpunkt unterkühlt werden kann, ohne zu kristallisieren.

Zusammenfassung

An der kalten Quelle des FR2 wurde mit einem Drehkristall-Flugzeitspektrometer die Winkel- und Energieverteilung von inelastisch gestreuten langsamen Neutronen an flüssigem Gallium bei Temperaturen von 305 K und 1253 K untersucht. Bei einer Einfallenergie von 5.2 meV und 36 verschiedenen Streuwinkeln konnte aus den gemessenen Flugzeitspektren das Streugesetz $S[Q, \omega]$ in einem Bereich des Energie- und Impulsübertrages von 0 - 30 meV bzw. $0.2 - 6 \text{ \AA}^{-1}$ bestimmt werden. Zusätzlich wurde die quasielastische Streuung bei mehreren Temperaturen kurz oberhalb und unterhalb der Schmelztemperatur von Gallium gemessen. Dabei war insbesondere die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreiten von Interesse.

Das Streugesetz $S[Q, \omega]$ wird durch die Atombewegungen im flüssigen Gallium bestimmt. Da Ga vorwiegend kohärent streut, erlauben die Messungen Aussagen darüber, welche Rolle kollektive Bewegungsformen in dem der Neutronenstreuung zugänglichen Wellenlängen- und Frequenzbereich spielen.

Wegen des experimentell beschränkten $Q - \omega$ Bereichs kann die van Hove Funktion $G[r, t]$ nicht direkt abgeleitet werden. Das gemessene Streugesetz wird daher mit drei verschiedenen Modellen verglichen. Diese sind so konstruiert, daß $S[Q, \omega]$ die Momentenrelationen erfüllt und für kleine und große Q den bekannten Grenzwerten zustrebt. Wesentliche Größen der Modelle sind die Dispersionsbeziehung $\omega_{\infty}[Q]$ und eine Q -abhängige Relaxationszeit τ . Mit diesen beiden Funktionen lassen sich die Meßdaten mit allen drei Modellen recht gut beschreiben. Unbefriedigend ist die Übereinstimmung lediglich für kleine Impuls-, sowie für große Energieüberträge. Die Abweichungen bei kleinen Q -Werten konnte auf Beiträge von Vielfachstreuungsprozessen zum gemessenen Streugesetz zurückgeführt werden. Der Versuch, diese mit Hilfe der Modelle rechnerisch zu eliminieren, führte zu einer wesentlichen Verbesserung. Es zeigte sich jedoch, daß diese Korrekturen stark vom jeweils verwendeten Modell abhängen, so daß die Auswertung der Daten auf Q -Werte $> 2 \text{ \AA}^{-1}$ beschränkt wurde. Die Abweichungen von Theorie und Messung bei großen ω können sowohl auf Unsicherheiten bei der Untergrundkorrektur der Meßdaten, als auch auf einer prinzipiellen Schwäche der Modelle beruhen.

Die Dispersion $\omega_{\infty}[Q]$ ergab sich durch Anpassen von Modellparametern an die quasielastische Streuung [de Gennes narrowing]. Daneben wurde versucht, ω_{∞} direkt aus dem gemessenen Streugesetz durch Bestimmung des vierten Moments zu gewinnen. Die Ähnlichkeit von ω_{∞} mit der Dispersion der Phononen in einem Festkörper legte es nahe, die kollektiven Anregungen in einer Flüssigkeit als phononenähnliche Anregungen aufzufassen. Die Größe der auf verschiedene Weise bestimmten Relaxationszeit $\tau[Q]$ macht dabei verständlich, daß ausgeprägte Strukturen im gemessenen Streugesetz bei großen ω nicht auftreten: es gilt im gesamten Auswertebereich $\omega_{\infty}[Q] < 1/\tau[Q]$.

Der Anstieg von ω_{∞} bei kleinen Q hat die gleiche Größe, wie die Schallgeschwindigkeit, die sich mit Hilfe der elastischen Konstanten c_{11} für einen harmonischen Festkörper berechnen läßt. Da c_{11} wesentlich durch den Schermodul bestimmt wird, ist dies ein Hinweis, daß in flüssigem Gallium bei hochfrequenten Anregungen Scherkräfte auftreten. Die Frage, inwieweit neben longitudinalen auch transversale Anregungen zum Streugesetz beitragen, kann jedoch mit den gegenwärtigen Modellvorstellungen nicht eindeutig beantwortet werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreiten $\Delta\omega$ der quasielastischen Streuung für Q -Werte, die dem ersten Maximum des Struktur factors entsprechen, konnte mit Hilfe des Modells von Lovesey beschrieben werden. Es wurde versucht, eine Stabilitätsgrenze für unterkühltes Gallium zu bestimmen, bei der nach einer Theorie von Schneider eine Flüssigkeit einfriert, auch wenn keine Kristallisationskeime vorhanden sind. Aus der Extrapolation von $\Delta\omega \rightarrow 0$ ergab sich eine Grenztemperatur T_L von 40 K. Aufgrund der großen Unsicherheit bei der Bestimmung von T_L kann jedoch im Rahmen dieser Theorie nicht ausgeschlossen werden, daß sich flüssiges Gallium bis zum absoluten Nullpunkt unterkühlen läßt.

Literaturverzeichnis

- [1] Van Hove, Phys. Rev. 95, [1954], 249
- [2] F. Zernike, J.A. Prins, Z. Phys. 41, [1927], 184
- [3] J.M.J. Van Leeuwen, J. Groeneveld, J. De Boer, Physica 25, [1959], 792
- [4] J.K. Percus, G.J. Yevick, Phys. Rev. 110, [1958], 1
- [5] M. Born, H.S. Green, Proc. Roy. Soc. A188, [1946], 10
- [6] N.W. Ashcroft, J. Lekner, J. Phys. Rev. 145, [1966], 83
- [7] T. Schneider, R. Brout, H. Thomas, J. Feder, Phys. Rev. Letters 25, [1970], 1423
T. Schneider, Phys. Rev. A3, [1971], 2145
- [8] P. Schofield, Phys. Rev. Letters, 4, [1960], 239
- [9] P.G. de Gennes, Physica 25, [1959], 825
- [10] Z.B. W. Marshall, S.W. Lovesey, Theory of Thermal Neutron Scattering
[Oxford University Press], [1970]
- [11] V.F. Sears, Canadian Journal of Physics, 47, [1969], 199, 48, [1970], 616
- [12] S.W. Lovesey, J. Phys. C : Solid St. Phys. 4, [1971], 3057
- [13] H. Mori, Progr. Theoret. Phys. [Kyoto], 34, [1965], 399
- [14] L.P. Kadanoff, P.C. Martin, Ann. Phys. 24, [1963], 419
- [15] K.N. Pathak, K.S. Singwi, Phys. Rev. A 2, [1970], 2427
- [16] A.Z. Akcasu, E. Daniels, Phys. Rev. A 2, [1970], 962
- [17] C.J. Murase, J. Phys. Soc. Japan 29, [1970], 549
- [18] E. Albold, Dissertation, Universität Karlsruhe, [1968]
- [19] W. Abel, J.B. Suck, private Mitteilung [IAK-Arbeitsbericht Nr. 102]
- [20] F. Carvalho, Dissertation, Universität Karlsruhe, [1967]
- [21] W. Gläser, Dissertation, Universität Karlsruhe, [1964]
- [22] G. Ehret, F. Carvalho, private Mitteilung, [IAK-Arbeitsbericht Nr. 46/47]
- [23] Vineyard, Phys. Rev. 110, [1958], 999
- [24] P.A. Egelstaff, AERE-R 4101, [1962]
- [25] J.B. Suck, W. Gläser, IAEA-SM-155/D-6, [1972],
Hagen, Dissertation, Universität Karlsruhe, [1973]
- [26] A.H. Narten, J. chem. phys. 56, [1972], 1185
- [27] J. Hubbard, J.L. Beeby, J. Phys. C : Solid St. Phys. 2, [1969], 556

- [28] S.H. Chen, Y. Lefevre, S. Yip, Int. Conf. Properties of Liquid Metals, Tokio [1972]
- [29] Handbook of the rare elements
- [30] J.L. Hunter, K.S. Hovan, J. chem. phys. 41, [1964], 4013
- [31] R. Zwanzig, Phys. Rev. 156, [1967], 190
- [32] A.J. Greenfield, N. Wiser, M.R. Leenstra, W. van der Lugt, Physica 59, [1972], 571
- [33] Laschko, Poltawjew, Soviet cryst. 13, [1968]
- [34] H. Hendus, Z. Naturforschung 2a, [1947], 505
- [35] Diff. data 3, [1969], 454
- [36] D.G. Carlson, J. Feder, A. Segmüller, Bulletin of the Am. Phys. Soc. 18, [1973], 339
- [37] Villain, Journal de Physique 34, [1973]
- [38] D.I. Page, D.H. Saunderson, C.G. Windsor, J. Phys. C : Solid St.Phys. 6, [1973], 212