

KFK-291

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

Februar 1965

Gesellschaft für Kernforschung m. b. H.
Zentralbücherei

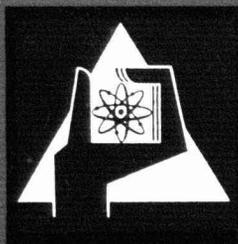
KFK 291

Institut für Angewandte Kernphysik

Bestimmung der Streugesetze einiger organischer Substanzen
mit langsamen Neutronen

W. Gläser

20. Aug. 1965



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Bestimmung der Streugesetze einiger organischer Substanzen mit langsamen Neutronen

Von W. GLÄSER

(Institut für Angewandte Kernphysik, Kernforschungszentrum Karlsruhe)

Mit 13 Textabbildungen

(Eingegangen am 19. Oktober 1964)

Zusammenfassung. Mit einem Doppelspektrometer für langsame Neutronen, bestehend aus einem Drehkristallmonochromator und einer Anordnung für simultane Flugzeitmessungen, wurden Streuexperimente an Benzol, Diphenyl und Diphyll durchgeführt. Mit Einfallenergien im Bereich 0,019 bis 0,08 eV konnten Wellenzahl- und Energieänderungen von 0 bis 12 \AA^{-1} bzw. 0 bis $4,2 k_B T$ erfaßt werden. Aus den Meßergebnissen wurden die „Streugesetze“ der untersuchten Substanzen berechnet und unter Verwendung eines einfachen Modelles über den experimentellen Bereich der Impuls- und Energieänderungen hinausextrapoliert. Schließlich wurden aus den Streugesetzen verallgemeinerte Frequenzverteilungen abgeleitet, aus denen sich Aussagen über die dynamischen Eigenschaften der untersuchten Systeme machen lassen.

I. Einführung

Es ist bekannt, daß die chemische Bindung der Atome in Vielteilchensystemen die Streuung langsamer Neutronen wesentlich beeinflußt. Diese Tatsache hat dazu geführt, Neutronen geeigneter Energie zum Studium der Bindungen — sowohl der Struktur als auch der dynamischen Eigenschaften — von Vielteilchensystemen zu verwenden. Wir beschränken uns im folgenden auf den zweiten Teil des Problems.

Das Neutron ist eine ideale Sonde für solche Untersuchungen, weil es keine Ladung hat und eine mit atomaren Massen vergleichbare Masse besitzt. Da die Streuung der Neutronen an den Kernen bei den interessierenden kleinen Energien ($< 1 \text{ eV}$) reine *s*-Wellen-

streuung ist, wird die Deutung von Meßergebnissen durch den Elementarprozeß nicht erschwert. Technische Bedeutung erlangt der Einfluß der chemischen Bindung auf die Streuung in der Physik thermischer Reaktoren. Die richtige Berücksichtigung der Streuung in der Neutronenbilanz eines Reaktors wird durch solche Effekte wesentlich erschwert.

Viele theoretische Arbeiten zur Reaktorphysik haben sich daher mit dem Studium geeigneter Moderatormodelle befaßt [1—4], die zum Teil sehr viel Erfolg gehabt haben. Auf die Dauer kann aber nur eine genauere Untersuchung der wirklichen physikalischen Vorgänge zu befriedigenden Ergebnissen führen. Solche Untersuchungen sind schon notwendig, wenn nur

Aussagen über die bei der Verwendung einfacher Modelle begangenen Fehler gemacht werden sollen.

Experimentell bedeutet das, den zweifach differentiellen Streuquerschnitt für alle vorkommenden Impuls- und Energieänderungen zu messen. Dabei kommt es bei der reaktorphysikalischen Anwendung solcher Wirkungsquerschnitte nicht so sehr auf Feinheiten der Winkel- oder Energieverteilung der gestreuten Neutronen an, die für ein genaueres Studium der dynamischen Eigenschaften des Systems wichtig wären, als vielmehr auf Vollständigkeit der Wirkungsquerschnitte. In der vorliegenden Arbeit wird über ein Meßverfahren berichtet, das die Bestimmung zweifach differentieller Streuquerschnitte für einen relativ großen Bereich von Impuls- und Energieänderungen ermöglicht. Mit diesem Verfahren wurden Untersuchungen an Benzol, Diphenyl und Diphyll¹ durchgeführt.

In Abschnitt II werden einige allgemeine theoretische Grundlagen angegeben, im Abschnitt III werden die für die Messungen benutzte Anordnung und die Durchführung der Versuche kurz beschrieben. Im Abschnitt IV wird die Behandlung der Meßdaten und die Organisation der Auswertung dargestellt und in einem Abschnitt V werden schließlich die wesentlichsten Ergebnisse angegeben und diskutiert.

II. Theoretische Grundlagen

Die Streuung langsamer Neutronen an einem Vielteilchensystem wird gewöhnlich in der Fermischen Pseudopotentialnäherung, d. h. unter Verwendung des Formalismus der ersten Bornschen Näherung, aber mit dem sog. Fermischen Pseudopotential [5] anstelle des wirklichen Kernpotentials, gerechnet. Im Schwerpunktsystem ergibt sich für den differentiellen Streuquerschnitt unter der Voraussetzung, daß der Streuer nur aus einer Kernsorte besteht:

$$d^2\sigma/d\Omega d\omega = \frac{\sigma_b}{4\pi} \frac{k}{k_0} S(\vec{\kappa}, \omega). \quad (1)$$

Dabei ist σ_b der gebundene Streuquerschnitt eines Kernes, k_0 und k sind die Wellenzahlen des Neutrons vor und nach dem Stoß ($k = |\mathbf{k}|$), $d\Omega$ ist das Raumwinkelement, in das gestreut wird und

$$\omega = \frac{\hbar}{2m} (k_0^2 - k^2), \quad \vec{\kappa} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}, \quad (2)$$

m = Neutronenmasse.

$S(\vec{\kappa}, \omega)$ hängt nur von den Eigenschaften des Streuers ab und wird deshalb Streugesetz des betreffenden Materials genannt. Nach VAN HOVE [6] läßt sich $S(\vec{\kappa}, \omega)$ als Fourier-Transformation einer orts- und zeitabhängigen Korrelationsfunktion $G(\mathbf{r}, t)$ darstellen:

$$S(\vec{\kappa}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\vec{\kappa}\mathbf{r} - \omega t)} G(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt. \quad (3)$$

$G(\mathbf{r}, t)$ ist eine zeitabhängige Verallgemeinerung der von ZERNIKE und PRINS [7] eingeführten Paarverteilung $g(\mathbf{r})$. Für $t = 0$ gilt:

$$G(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r}) + g(\mathbf{r}). \quad (4)$$

¹ Diphyll ist ein Gemisch aus 73,5% Diphenyläther und 26,5% Diphenyl.

$G(\mathbf{r}, t)$ ist im allgemeinen komplex, im klassischen Grenzfall hat es aber die anschauliche Bedeutung der Wahrscheinlichkeit, zur Zeit t am Orte \mathbf{r} ein Teilchen anzutreffen, wenn zur Zeit $t = 0$ ein Teilchen am Orte $\mathbf{r} = 0$ war, gemittelt über alle möglichen Teilchenorte $\mathbf{r} = 0$.

Im Falle unterscheidbarer Teilchen (Boltzmann-Statistik) gibt es die beiden Möglichkeiten, daß dasselbe Teilchen, das zur Zeit $t = 0$ am Ursprung war, zur Zeit t am Orte \mathbf{r} zu finden ist oder aber ein davon verschiedenes. Folglich kann $G(\mathbf{r}, t)$ in zwei Teile zerlegt werden:

$$G(\mathbf{r}, t) = G_s(\mathbf{r}, t) + G_d(\mathbf{r}, t). \quad (5)$$

$G_s(\mathbf{r}, t)$ wird Selbstkorrelationsfunktion, $G_d(\mathbf{r}, t)$ Paar-korrelationsfunktion genannt. Entsprechend kann auch $S(\vec{\kappa}, \omega)$ in zwei Teile zerlegt werden, $S_s(\vec{\kappa}, \omega)$ und $S_d(\vec{\kappa}, \omega)$, von denen der erste der Streuung an einem einzelnen bewegten Kern und der zweite der Interferenz von Elementarwellen, die von verschiedenen Kernen ausgehen, entspricht. Während die inkohärente Streuung durch $S_s(\vec{\kappa}, \omega)$ beschrieben wird, ist für kohärente Streuung die Gesamtfunktion $S(\vec{\kappa}, \omega)$ maßgebend.

Für die Interpretation der experimentellen Ergebnisse ist es vorteilhafter, die intermediäre Streufunktion $\chi(\vec{\kappa}, t)$, das ist die örtliche Fourier-Transformation von $G(\mathbf{r}, t)$, zu diskutieren:

$$\chi(\vec{\kappa}, t) = \int_{\mathbf{r}} e^{i\vec{\kappa}\mathbf{r}} G(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (6)$$

Die Funktion $\chi(\vec{\kappa}, t)$ beschreibt das zeitliche Verhalten des zur Zeit $t = 0$ von einem Neutron auf einen Kern übertragenen Impulses. Mit Hilfe des „Fluktuations-Dissipations-Theorems“ und des Prinzips vom detaillierten Gleichgewicht [8] kann gezeigt werden, daß eine durch

$$F(\vec{\kappa}, t) = \chi\left(\vec{\kappa}, t + \frac{i\hbar}{2k_B T}\right) \quad (7)$$

(k_B = Boltzmannsche Konstante)

definierte Funktion $F(\vec{\kappa}, t)$ reell und gerade in t ist.

$S(\vec{\kappa}, \omega)$ läßt sich nun folgendermaßen schreiben:

$$S(\vec{\kappa}, \omega) = e^{\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} S_0(\vec{\kappa}, \omega) = \frac{1}{2\pi} e^{\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \times \left. \begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} F(\vec{\kappa}, t) dt. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Hier haben wir eine neue Funktion $S_0(\vec{\kappa}, \omega)$ eingeführt, die symmetrisch in ω ist.

(8) ist Ausgangspunkt für unser Auswerteverfahren. Wir beschränken uns auf die Systeme, die in bezug auf die Einfallrichtung der Neutronen isotrop sind, die also aus statistisch orientierten mikroskopischen Systemen bestehen (z. B. polykristallines Material, Flüssigkeiten, Gase) und weiterhin auf inkohärente Streuung. In diesem Falle kann in (6) die Integration über die verschiedenen Richtungen von \mathbf{r} durchgeführt werden, S hängt dann nur noch von $|\vec{\kappa}| = \kappa$ und ω ab.

Von RAHMAN, SINGWI und SJÖLANDER [9] konnte gezeigt werden, daß sich $F_i(\kappa, t)$ (Index i bedeutet

inkohärenter Anteil) für hinreichend kleine t , aber auch für genügend große t in der Form

$$F_1(\chi, t - \frac{i\hbar}{2k_B T}) = e^{-\kappa^2 \gamma_1(t)} = e^{-\kappa^2 \gamma(t - \frac{i\hbar}{2k_B T})} \quad (9)$$

schreiben läßt. Hier ist $\gamma_1(t)$ dem mittleren Verschiebungsquadrat der streuenden Teilchen nach der Zeit t proportional. Für sehr kleine t kann $\gamma_1(t)$ nach t entwickelt werden, für große t gilt andererseits

$$\gamma_1(t) \approx D|t| + C, \quad (10)$$

(D ist der Selbstdiffusionskoeffizient der Teilchen, C eine Konstante).

(9) und (10) gelten nicht für ein ideales Gas und ein System von oszillierenden Atomen mit einer endlichen Zahl von Frequenzen.

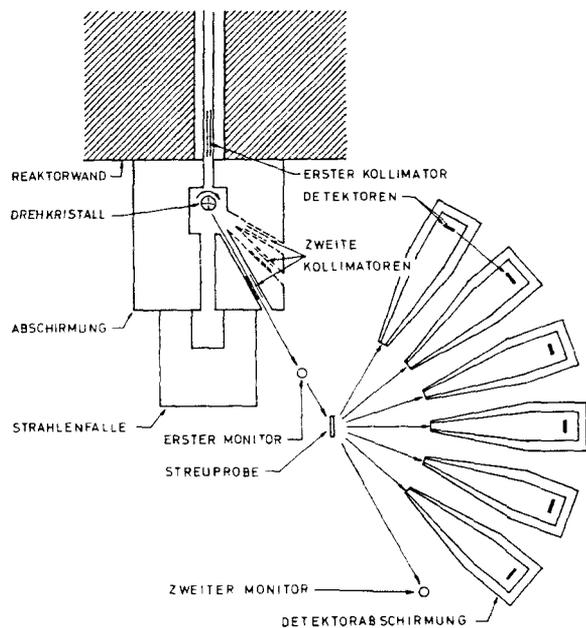


Abb. 1. Meßanordnung zur Beobachtung der inelastischen Streuung langsamer Neutronen

Wird angenommen, daß die Teilchen sich in einem parabolischen Potential bewegen, dann gilt (9) für alle t . In dieser Näherung kann (8) folgendermaßen geschrieben werden:

$$S_0(\chi, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\kappa^2 \gamma(t) - i\omega t} dt. \quad (11)$$

Wenn $S_0(\chi, \omega)$ für alle möglichen ω bei festgehaltenem χ gemessen wird, läßt sich $\gamma(t)$ durch einfache Fourier-Umkehrung bestimmen. Die Fourier-Umkehrung läßt sich durch ein Extrapolationsverfahren vermeiden, das zuerst von EGELSTAFF [10] angegeben wurde.

Zweimalige partielle Integration und Grenzübergang $\kappa^2 \rightarrow 0$ führen auf

$$\lim_{\kappa^2 \rightarrow 0} \frac{1}{\kappa^2} S_0(\chi, \omega) = \frac{1}{2\pi \omega^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \ddot{\gamma}(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (12)$$

(12) legt nahe, eine neue Funktion $p(\omega)$ durch folgende Definition einzuführen:

$$p(\omega) = \omega^2 \lim_{\kappa^2 \rightarrow 0} \frac{1}{\kappa^2} S_0(\chi, \omega). \quad (13)$$

Im Falle eines Festkörpers besteht ein enger Zusammenhang zwischen $p(\omega)$ und der Phononenfrequenzverteilung $f(\omega)$:

$$f(\omega) = \frac{\sin h\omega/2}{\omega/2} p(\omega). \quad (14)$$

Gibt es in einem Streumedium keine kohärente Streuung, dann kann $p(\omega)$ direkt aus einer Serie von Experimenten für kleine Impulsübertragungen durch Anwendung von (13) erhalten werden.

$p(\omega)$ scheint eine brauchbare Funktion zur näherungsweise Beschreibung der dynamischen Eigenschaften des Systems zu sein, sie kann insbesondere auch als Ausgangspunkt zur Berechnung von $S(\chi, \omega)$ für beliebige χ und ω dienen.

III. Versuchsaufbau und Meßverfahren

Die experimentelle Anordnung wird an anderer Stelle [11] ausführlich beschrieben, so daß wir uns hier auf das Wesentlichste beschränken können. Zur Messung der differentiellen Streuquerschnitte wurde ein Drehkristall-Flugzeit-Spektrometer mit simultaner Flugzeitmessung in verschiedenen Streurichtungen verwendet. Eine solche Anordnung hat insbesondere bei Streuern, die in bezug auf den einfallenden Strahl isotrop sind, den Vorteil, daß eine große Zahl von Richtungs- und Energieänderungen der gestreuten Neutronen gleichzeitig erfaßt werden können.

Der Versuchsaufbau ist in der Abb. 1 schematisch dargestellt. Der erste Teil des Spektrometers besteht aus einem sich mit 14500 Umdrehungen pro Minute drehenden Aluminium-Einkristall und je einem Soller-Kollimator [12] von 20' Winkeldivergenz vor und hinter dem Kristall. Der von den beiden Kollimatoren eingeschlossene Winkel von $(180^\circ - 2\Theta)$ und der Abstand d der verwendeten Netzebenen im Einkristall bestimmen entsprechend der Bragg-Bedingung

$$n\lambda_n = 2d \sin \Theta \quad (15)$$

die selektierten Energiegruppen (λ_n = Wellenlänge der reflektierten Neutronen, n = Ordnung der Reflexion).

Die zeitliche Breite der an der Streuprobe ankommenden Neutronenpulse, die durch die ausgewählte Energie, geometrische Kollimation, Eigenschaften und Drehzahl des Kristalles bestimmt ist, ist von der Größenordnung 20 μ sec. Die Streuprobe ist in einem Abstand von 250 cm vom Kristall und die Streudetektoren sind unter Winkeln von 15° bis 125° zum einfallenden Strahl 200 cm von der Probe entfernt aufgestellt. Die Detektoren befinden sich in geeigneten Abschirmungen zur Unterdrückung des Neutronenraumuntergrundes. Als Streudetektoren werden Szintillationsdetektoren für langsame Neutronen verwendet, etwa 0,5 mm dicke $\text{Li}^6\text{F-Zinksulfid}$ -Scheiben vom Typ Ne 421 (5 inch Durchmesser), die zuerst von STEDMAN [13] beschrieben wurden.

Die von den Neutronen für den Weg von der Streuprobe bis zum Detektor benötigte Zeit wird mit einem 4096-Kanal-Flugzeitanalysator¹ gemessen, dessen Eingangseinheit es erlaubt, bis zu 16 unabhängige Detektoren anzuschließen, von denen jedem 256 Zeitkanäle

¹ Der Analysator wurde von der Firma Technical Measurement Corporation North Haven, Connecticut entsprechend unseren Vorschlägen gebaut.

(0,5 bis 64 μ sec Kanalbreite) zugeordnet sind. Ein Blockdiagramm der gesamten verwendeten Elektronik zeigt die Abb. 2.

Es sei erwähnt, daß sich Näherungsformeln angeben lassen, die die Berechnung der Eigenschaften des Spektrometers, insbesondere der primären und sekundären Energieauflösung $(\Delta E/E)_{pr}$ und $(\Delta E/E)_{sec}$ gestatten.

In der für die überwiegende Zahl der Messungen verwendeten Anordnung hatten $(\Delta E/E)_{pr}$ und $(\Delta E/E)_{sec}$ bei einer Einfallsenergie von 0,019 eV die Werte 0,03 und 0,045.

Die Streuproben wurden so dimensioniert, daß ein möglichst großer Teil des monochromatischen Bündels ausgenutzt werden konnte (Probendimensionen: Breite = 5 cm, Höhe = 12 cm). Aluminiumküvetten mit Schichtdicken von 0,6, 1 und 2 mm und Wandstärken von 0,3 mm bzw. 0,5 mm wurden verwendet. Die in den Küvetten enthaltenen Substanzmengen wurden aus Wägungen und Transmissionsmessungen bestimmt. Die Transmission der dünnsten Küvetten lag bei den verwendeten Einfallsenergien zwischen 80 und 90%, so daß der Einfluß der Vielfachstreuung vernachlässigt werden konnte.

Vor den Streuexperimenten wurde die Energie E_0 der Neutronen des monochromatischen Strahles aus einer Reihe von relativen Flugzeitmessungen genauer bestimmt. Die Monitore $M1$ und $M2$ (Abb. 1) kontrollierten diesen Wert während des ganzen Experimentes. Für jedes verwendete E_0 wurde eine sog. Flußkarte, das ist eine zweidimensionale Verteilung des einfallenden Flusses am Orte der Probe, aufgenommen. Aus Monitorzählrate und Flußkarte konnte die Zahl der während eines Streuexperimentes insgesamt auf die Probe gefallenen Neutronen ermittelt werden.

Für die Auswertung der Streuverteilungen, insbesondere die Umrechnung in differentielle Wirkungsquerschnitte, muß die Empfindlichkeit der Streudetektoren als Funktion der Energie bekannt sein. Zur Bestimmung dieser Empfindlichkeit wurden Streumessungen an Vanadium bei mehreren Einfallsenergien E_0 durchgeführt. Vanadium ist als Streustandard gut geeignet, weil es nahezu vollständig inkohärent streut und sein differentieller Streuquerschnitt gut bekannt ist, bzw. sich einfach berechnen läßt. Die Absorption im Vanadium kann durch eine einfache Korrektur berücksichtigt werden.

Aus den für die verwendeten E_0 (bzw. die entsprechenden Flugzeiten t_0 in μ sec/m) gemessenen Empfindlichkeiten $\varepsilon(t_0)$ wurden die unbekannt Parameter C' und μ der folgenden Beziehung [14] bestimmt.

$$\varepsilon(t) = C' t \frac{e^{-Ft} - e^{-\mu}}{\mu - Ft} \quad (16)$$

Hier bedeuten: t = Flugzeit der Neutronen in μ sec/m, F = Absorptionskoeffizient des Li^6 für Neutronen, μ = Absorptionskoeffizient des Szintillators für das erzeugte Licht, C' = Proportionalitätsfaktor.

Nach diesen Vorbereitungen wurden die eigentlichen Streuexperimente an den zu untersuchenden Substanzen mit entsprechenden Leermessungen an möglichst identischen leeren Küvetten durchgeführt. Die Zeit für eine einzelne Messung betrug etwa 20 Std. Insgesamt wurden 5 verschiedene Einfallsenergien E_0 , nämlich 0,0187, 0,0251, 0,0315, 0,0592 und 0,0787 eV

verwendet. Der größte Teil der Messungen wurde zwei-, zum Teil dreimal wiederholt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

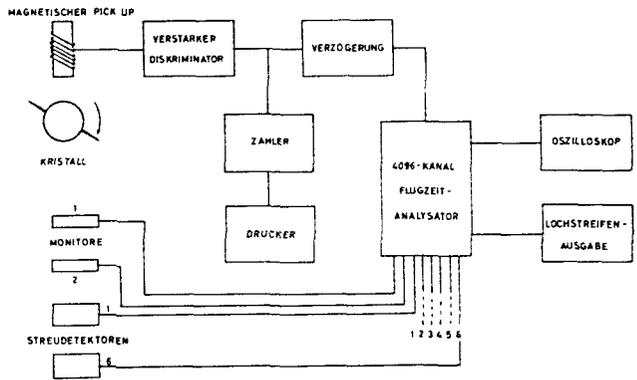


Abb. 2. Blockdiagramm der elektronischen Anordnung für die Flugzeitmessungen

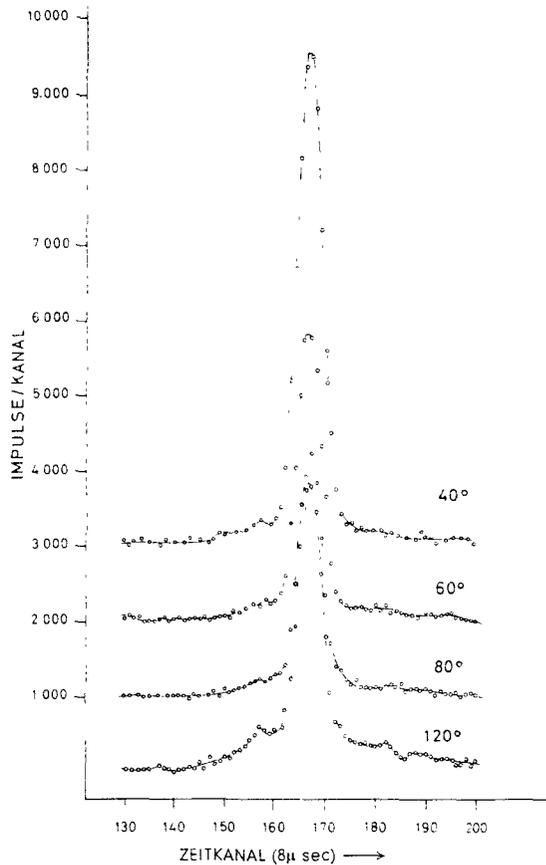


Abb. 3. Spektren der an Vanadium unter verschiedenen Winkeln gestreuten Neutronen. Die Energie der einfallenden Neutronen betrug 0,0592 eV

Typische Streuverteilungen zeigen die Abb. 3 und 4. In Abb. 3 sind mehrere bei $E_0 = 0,0592$ eV durchgeführte Streumessungen an Vanadium zusammengefaßt. Links und rechts von der elastischen Linie sind die aus Messungen mit kalten Neutronen [15] bekannten Einphononenbanden angedeutet. In der Abb. 4 ist das Ergebnis einer Diphenylmessung mit $E_0 = 0,0251$ eV dargestellt. Man erkennt deutlich eine mit wachsendem Winkel abnehmende Intensität der elastischen Linie. Die breite inelastische Verteilung, die dieser überlagert ist, nimmt dagegen mit wachsendem Winkel in der Intensität zu. Ganz ähnlich sehen auch

die Streukurven für Diphyl aus. Im Rahmen der Meßgenauigkeit konnte zwischen den inelastischen Verteilungen für Diphenyl und Diphyl kein Unterschied festgestellt werden. Lediglich die elastische Linie des festen Diphenyls hat sich infolge der Diffusionsbewegung der Moleküle im flüssigen Diphyl und der damit verbundenen „quasielastischen“ Streuung verbreitert.

Zwei unter gleichen Bedingungen aufgenommene Streuverteilungen für Diphenyl und Diphyl sind in

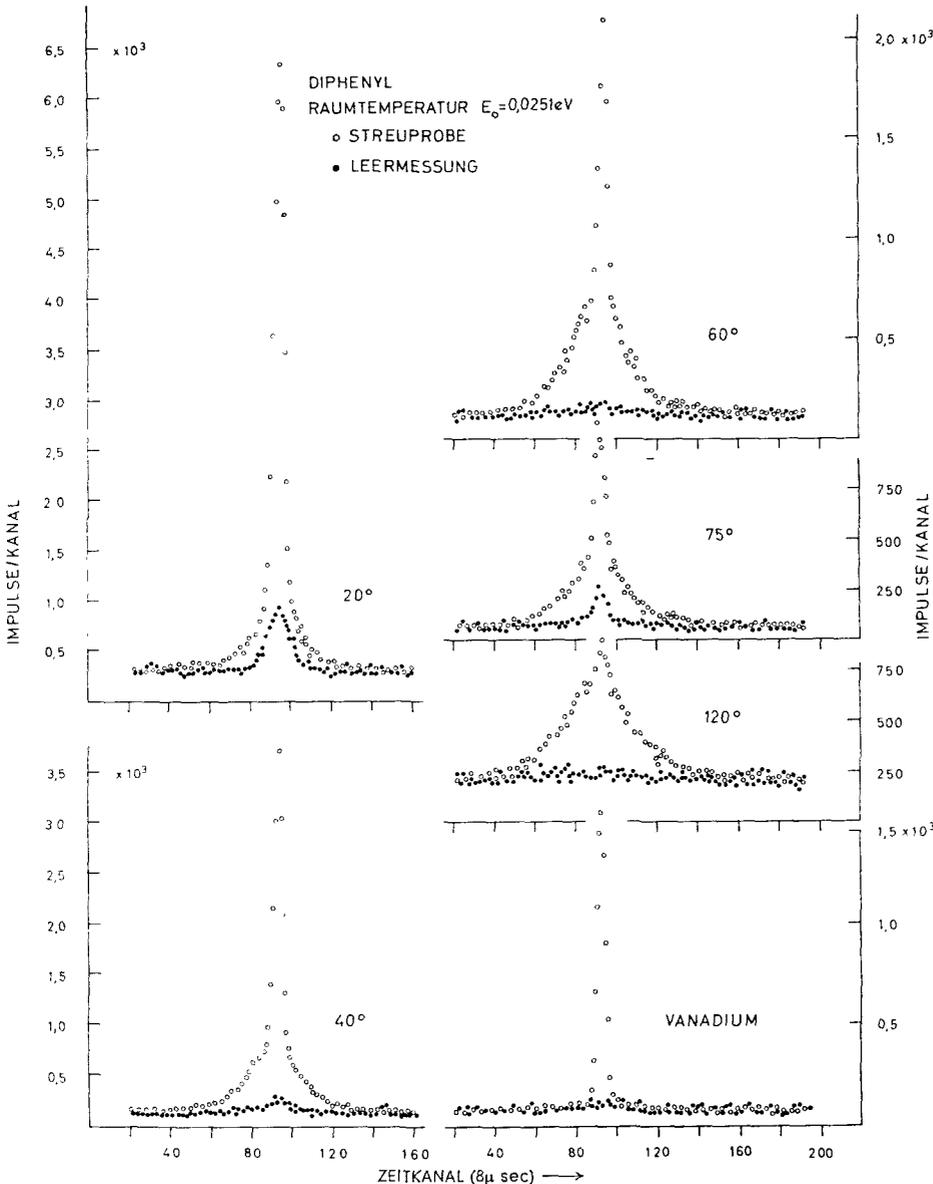


Abb. 4. Spektren der an Diphenyl unter fünf verschiedenen Winkeln gestreuten Neutronen. Die Energie der einfallenden Neutronen betrug 0,0251 eV. Zum Vergleich ist ein bei der gleichen Einfallenergie gemessenes Spektrum an Vanadium angegeben

der Abb. 5 dargestellt. Die Zählraten wurden auf gleichen H-Gehalt der Streuproben umgerechnet.

IV. Behandlung der Meßdaten und Auswertung

Eine Streumessung mit z. B. 5 Detektoren liefert für jede Einfallenergie E_0 5 Blöcke mit je 256 Zahlen (256 Zeitkanäle pro Detektor), dazu kommt noch einmal die gleiche Datenmenge aus der Leermessung (siehe z. B. Abb. 4).

Eine Auswertung solcher großen Zahlenmengen ist nur unter weitgehender Verwendung einer elektronischen Rechenmaschine möglich. Die Abb. 6 zeigt schematisch die Organisation der Datenverarbeitung, wie sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurde. Die einzelnen Abschnitte der Rechnung sollen hier nur skizziert werden.

Der erste Schritt besteht darin, jedem Zeitkanal eine Energieänderung, eine Impulsänderung und eine

Detektorempfindlichkeit entsprechend (16) zuzuordnen, die Leerkorrektur durchzuführen und die in den einzelnen Kanälen registrierten Zählraten in differentielle Streuquerschnitte $(\Delta^2\sigma/\Delta\Omega\Delta t)_{vi}$ und Streugesetzwerte S_{vi} zu verwandeln.

Die wichtigsten Beziehungen sind:

$$(\hbar\omega)_{vi} = P_1 \left(\frac{1}{t_{vi}^2} - \frac{1}{t_0^2} \right), \quad (17)$$

$$z_{vi} = P_2 \left(\frac{1}{t_0^2} + \frac{1}{t_{vi}^2} - \frac{2}{t_0 t_{vi}} \cos \varphi_v \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (18)$$

$$\left(\frac{\Delta^2\sigma}{\Delta\Omega\Delta t} \right)_{vi} = \frac{I_{vi}}{\Delta\Omega_v N n \Delta t_v}, \quad (19)$$

$$S_{vi} = P_3 \frac{t_{vi}^4}{t_0} e^{\frac{(\hbar\omega)_{vi}}{2k_B T}} \times \left(\frac{\Delta^2\sigma}{\Delta\Omega\Delta t} \right)_{vi}. \quad (20)$$

v kennzeichnet einen Detektor oder Streuwinkel φ_v , i ist der Laufindex der zu diesem Detektor gehörenden Zeitkanäle. t_0 ist die Flugzeit der einfallenden monochromatischen Neutronen und t_{vi} die Flugzeit der in den i -ten Kanal des Detektors v mit der Breite Δt_v fallenden Neutronen in $\mu\text{sec/m}$. $\Delta\Omega_v$ ist der vom Detektor v erfaßte Raumwinkel, I_{vi} die in dem i -ten Kanal registrierte Zahl von Neutronen, n die insgesamt auf die Streuprobe gefallene Zahl von Neutronen, N die Zahl der streuenden Teilchen pro cm^2 .

P_1 , P_2 und P_3 sind Konstanten, die von den für Energie- und Impulsänderung gewählten Einheiten abhängen. In der vorliegenden Arbeit wurden die dimensionslosen Größen β und α benutzt, die folgendermaßen definiert sind:

$$\beta = \frac{\hbar\omega}{k_B T}, \quad \alpha = \frac{\hbar^2 z^2}{2M k_B T}. \quad (21)$$

In (21) ist M die Masse des hauptsächlich streuenden Kernes. In Abb. 7 sind die Rechenschritte (19) und (20) für eine Streuverteilung veranschaulicht.

Die im Abschnitt III angeführten Werte für primäre und sekundäre Energieauflösung sind vor allem durch die verfügbaren Neutronenintensitäten bedingt. Eine wesentliche Verbesserung macht bedeutend längere Meßzeiten erforderlich. Die verwendete Auflösung ist für die kleinsten zu erwartenden Energieänderungen β nicht ausreichend. Sie würde die Ergebnisse besonders bei höheren Energien und kleinen Streuwinkeln merklich verfälschen, wenn keine Korrektur angebracht würde. Eine rechnerische Korrektur für diese Effekte ist ein anspruchsvolles Problem. Um den dafür erforderlichen Aufwand auf ein erträgliches Maß zu reduzieren, wurden folgende Näherungsannahmen gemacht:

a) Die Verteilung der einfallenden Neutronen über t ist eine Normalverteilung.

b) Sowohl die gemessene als auch die bei idealer Auflösung eigentlich zu erwartende Verteilung der inelastisch gestreuten Neutronen lassen sich durch analytische Ausdrücke der Form

$$y(t) = P_4 e^{-\frac{(t-P_5)^2}{P_6}} \cdot P_7 t + P_8 \quad (22)$$

beschreiben.

P_4 bis P_8 sind offene Parameter, die durch Anpassung von (22) an die Meßkurve nach der Gaußschen iterativen Methode der kleinsten Fehlerquadrate [16] bestimmt werden. Ist nun $P_9/2$, die Varianz der Einfallsnormalverteilung, bekannt, dann lassen sich Meß- und Einfallverteilung entfalten.

Für die Differenz $\bar{\delta}$ der gemessenen und der wahren Funktionswerte ergibt sich dann aus einer einfachen Rechnung

$$\bar{\delta}(t) = P_4 \left\{ \sqrt{\frac{P_6}{P_6 - P_9}} e^{-\frac{(t-P_5)^2}{P_6 - P_9}} - e^{-\frac{(t-P_5)^2}{P_6}} \right\}. \quad (23)$$

Während die Voraussetzung a) gut erfüllt ist, ist b) oft nur eine grobe Näherung, die nur für kleine $t - P_5$ vertretbar ist. Die Anwendung der eben beschriebenen Korrektur wurde deshalb auf Messungen mit $E_0 > 0,05$ eV und Energieänderungen $\hbar\omega < 0,02$ eV beschränkt und diente in erster Linie der Abschätzung der Effekte.

Die aus (11) und (13) durch Einführen von α und β entstehenden Funktionen werden im folgenden mit $\bar{S}(\alpha, \beta)$ und $p(\beta)$ bezeichnet. Aus den gemessenen $\bar{S}(\alpha, \beta)$ -Werten wurde nach Vorschrift (13) $p(\beta)$ abgeschätzt, dabei erwies sich eine logarithmische Darstellung von \bar{S}/α über α als besonders geeignet. Die insbesondere bei kleinen α unsichere Extrapolation kann durch Benutzung der Rechenprogramme LEAP und ADDELT [17] iterativ verbessert werden. Ausgangspunkt der Rechnung ist die geschätzte Verteilung $p(\beta)$; mit dem Programm LEAP wird, abhängig vom gefragten Wertepaar (α, β) , $\bar{S}(\alpha, \beta)$ nach der Sattelpunktmethode oder mit einer Phononenentwicklung berechnet.

Im Bereich der gemessenen α und β ist in den meisten Fällen die Phononenentwicklung die geeignete Beschreibung. Zum Teil mußten in dieser Entwicklung über 10 Terme mitgenommen werden, um die

experimentellen Ergebnisse genügend gut wiederzugeben. Im allgemeinen genügten zwei bis drei Iterationen, um eine befriedigende Übereinstimmung von

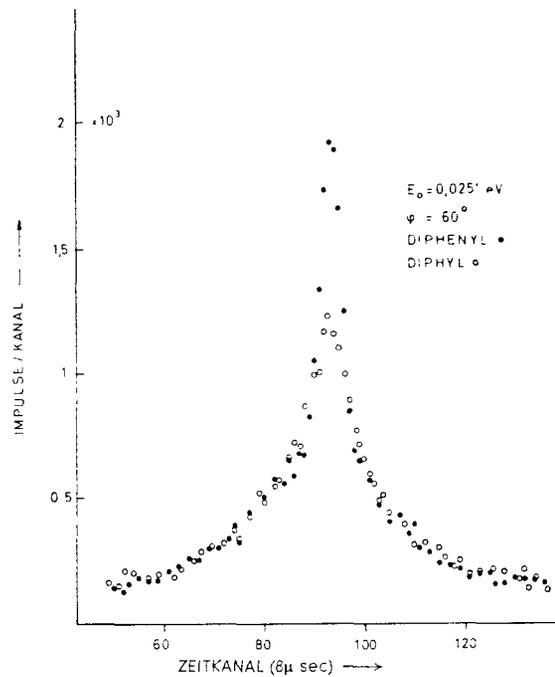


Abb. 5. Vergleich von zwei an Diphenyl und Diphyll gestreuten Spektren

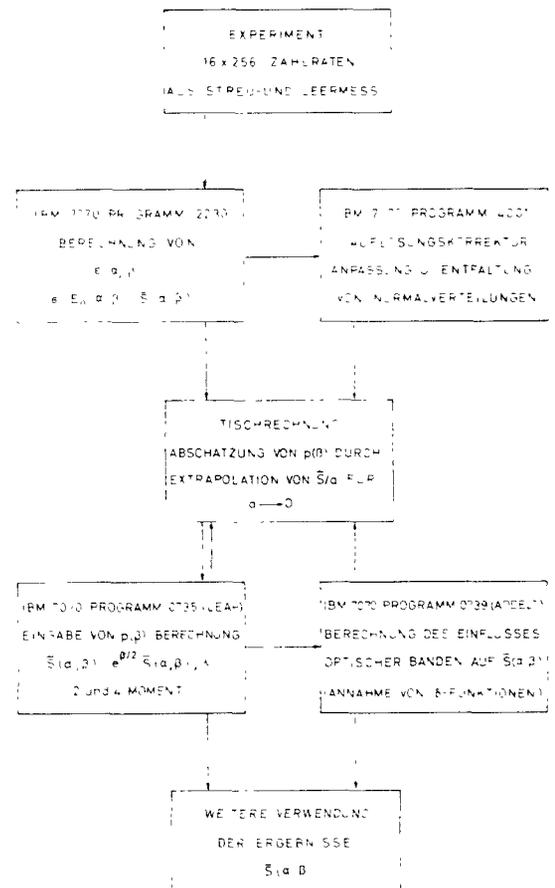


Abb. 6. Schema des Datenflusses bei der Auswertung

Rechnung und Experiment zu erzielen. Einige Beispiele dieser Extrapolationen für Benzol zeigt die Abb. 8.

In den untersuchten Substanzen, die aus größeren Molekülen aufgebaut sind, gibt es eine Reihe hochliegender Energieniveaus, die die Neutronenstreuung beeinflussen, aus Intensitätsgründen aber nicht direkt im $p(\beta)$ erfaßt werden können. Ihr Einfluß kann in

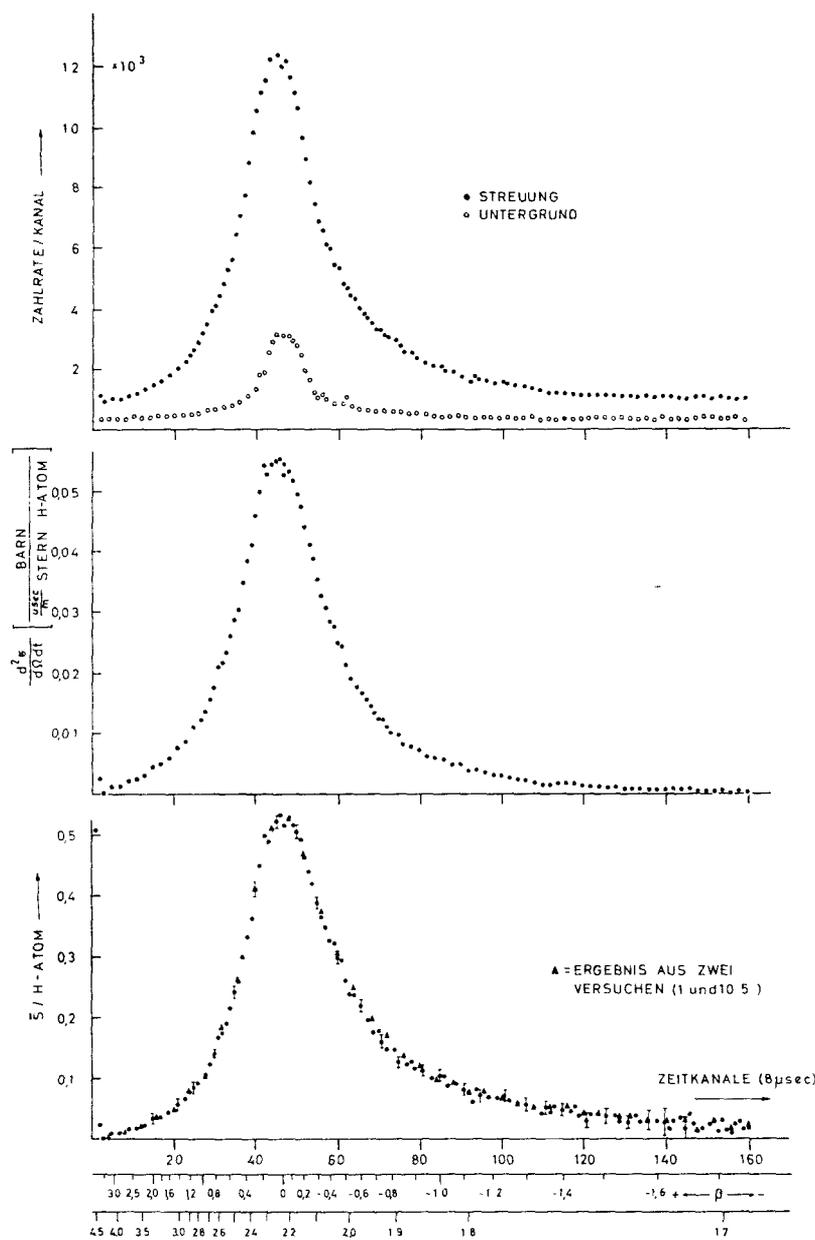


Abb. 7. Ergebnisse der Umrechnung der rohen Streudaten für eine typische Streuverteilung

erster Näherung durch Korrektur des Debye-Waller-Faktors berücksichtigt werden. Die in Abb. 8 strichpunktiert eingetragenen Kurven entsprechen dieser Näherung.

Eine bessere Annäherung an die Wirklichkeit sollte das Hinzufügen von δ -Funktionen zur Verteilung $p(\beta)$ an den Stellen der nichterfaßten Molekülschwingungsfrequenzen darstellen. Diese Korrektur kann mit dem Programm ADDELT durchgeführt werden. Die ausgezogenen Kurven in der Abb. 8 geben eine ADDELT-Rechnung wieder. Bei der Berechnung dieser ausgezogenen Kurven wurde schließlich auch die Diffusionsbewegung der Benzolmoleküle berücksichtigt.

V. Diskussion der Ergebnisse

1. Streugesetze $\bar{S}(\alpha, \beta)$

Mit den im Abschnitt IV beschriebenen Verfahren wurden die Messungen an Benzol, Diphenyl und Diphyl ausgewertet. In den Abb. 9 und 10 sind für Benzol und Diphenyl für einige β -Werte die aus den Zählraten berechneten $\bar{S}(\alpha, \beta)$ -Werte über α dargestellt. Dabei sind für die angegebenen β -Werte jeweils die Ergebnisse aller bei verschiedenen Einfallsenergien E_0 und unter verschiedenen Streuwinkeln durchgeführten Messungen zusammengefaßt. Während bei Benzol Werte für die drei Einfallsenergien 0,0251, 0,0592 und 0,0787 eV vorliegen, sind für Diphenyl und Diphyl Messungen bei den fünf Einfallsenergien 0,0187, 0,0251, 0,0317, 0,0592 und 0,0787 eV durchgeführt worden. Da $\bar{S}(\alpha, \beta)$ eine in β gerade Funktion sein sollte, sind in den Abb. 9 und 10 jeweils die zu positiven und negativen β gemessenen $\bar{S}(\alpha, \beta)$ zusammengefaßt. Diese Zusammenfassung der Meßergebnisse für verschiedene Einfallsenergien und für Energieaufnahme und -abgabe stellt vor allem einen Genauigkeitstest dar.

Bei einer kritischen Wertung der Abb. 9 und 10 ist zu berücksichtigen, daß an den dargestellten Punkten noch keine Auflösungskorrektur angebracht wurde. Die Werte für die höheren Einfallsenergien liegen im allgemeinen über den zu den kleineren Energien gehörenden. Die unter IV erwähnte Auflösungskorrektur verbessert die Übereinstimmung der für verschiedenen Einfallsenergien gewonnenen Punkte.

Die eingezeichneten Kurven sind mit dem LEAP-Programm aus der geschätzten $p(\beta)$ -Verteilung rekonstruiert. Die gestrichelten Kurven unterscheiden sich von den ausgezogenen durch die Art der Korrektur für die in den Messungen nicht direkt erfaßten Energieänderungen $\beta > 4$, die inneren Schwingungen im Molekül entsprechen.

Näherungsweise wurde für alle drei untersuchten Substanzen angenommen, daß es sich dabei um die Normalschwingungen des Benzolringes handelt. Diese Annahme wird auch für Diphenyl und Diphenyläther, deren Moleküle aus 2 Benzolringen aufgebaut sind, nicht allzu schlecht sein. Eine genauere Berücksichtigung der Schwingungsspektren von Diphenyl und Diphyl ist schon deshalb schwieriger, weil für diese Substanzen nicht so vollständige optische Untersuchungen wie für Benzol vorliegen. Andererseits ergaben die durchgeführten Rechnungen keinen wesentlichen Einfluß der Feinstruktur des Schwingungsspektrums auf die $\bar{S}(\alpha, \beta)$ -Werte in dem (α, β) -Bereich, der durch Messungen erfaßt wurde. Diese Gründe

wurden als hinreichend für die Verwendung des gleichen Korrekturspektrums für Benzol, Diphenyl und Diphyl angesehen. Die Fläche unter dem niederfrequenten Teil von $p(\beta)$ bzw. $f(\beta)$ war für die Normierung bestimmend. Von den 30 Normalschwingungen des Benzolmoleküles sind 10 entartet, so daß 20 verschiedene Frequenzen verbleiben. Die zugehörigen mittleren Amplitudenquadrate der H-Atome in den betreffenden Normalschwingungen wurden einer Arbeit von BOFFI et al. [18] entnommen.

Da die Verwendung von 20 Linien für eine Korrektur zu aufwendig erschien, wurden diese zu 4 Ban-

α -Werten zum Teil beträchtlich von den Meßpunkten abweichen, diese liegen wesentlich über den berechneten Werten. Der Grund dafür ist, daß die Meßpunkte für $\alpha < 1$ bei der Extrapolation von \bar{S}/α mit $\alpha \rightarrow 0$ nicht berücksichtigt wurden. Eine Berücksichtigung dieser Punkte würde das Gewicht des niederenergetischen Anteils von $f(\beta)$ wesentlich erhöhen. Eine mit dem auf diese Weise bestimmten $f(\beta)$ in harmonischer Näherung durchgeführte Rechnung ergibt (\bar{S}/α) -Werte, deren Steigung über α im Bereich $1 < \alpha < 12$ in keiner Weise mehr mit den Meßpunkten in Übereinstimmung gebracht werden kann. Die Berechtigung für das Aus-

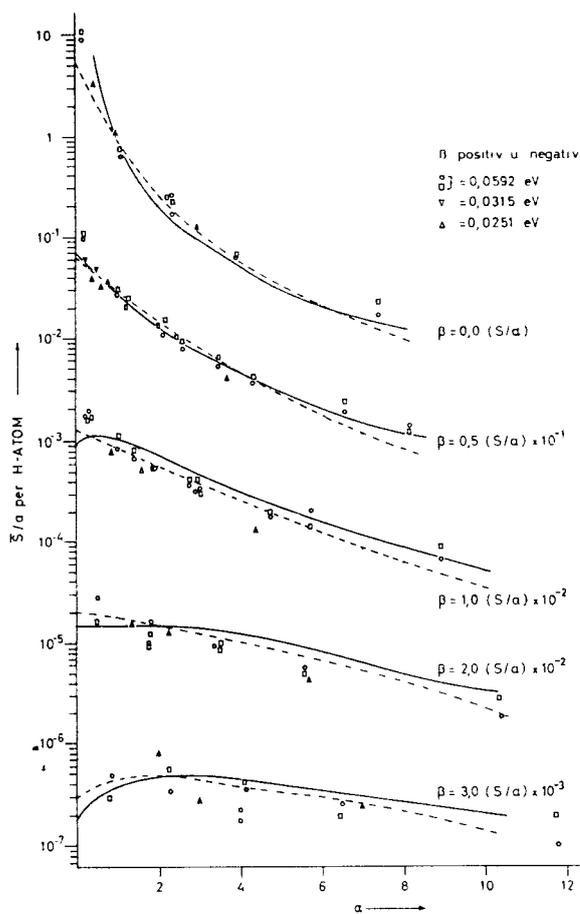


Abb. 8

Abb. 8. Beispiele der Extrapolation von \bar{S}/α mit $\alpha \rightarrow 0$ für Benzol. - - - - - Optische Banden nur im Debye-Waller-Faktor berücksichtigt ausgezogen die optischen Banden sind als δ -Funktionen in der Rechnung berücksichtigt, außerdem ist eine Diffusion-korrektur angebracht

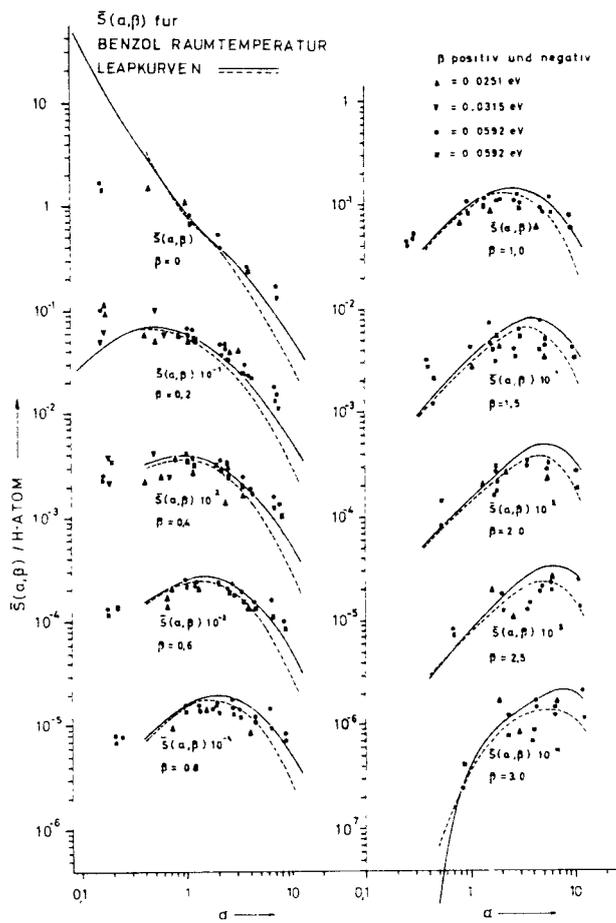


Abb. 9

Abb. 9. Streugesetz $\bar{S}(\alpha, \beta)$ für Benzol

den mit den Schwerpunkten bei $\beta = 4.5, 5.4, 7.1$ und 15 zusammengefaßt und diese Banden dann wieder durch δ -Funktionen approximiert. Die in den Abb. 9 und 10 ausgezogenen Kurven sind unter Berücksichtigung der eben beschriebenen Korrektur aus der gemessenen Verteilung $p(\beta)$ berechnet worden. Die Korrekturrechnung wurde mit dem Programm ADDELDT durchgeführt.

Im Falle der gestrichelten Kurven ist in der LEAP-Rechnung anstelle der ADDELDT-Korrektur nur eine additive Korrektur am Debye-Waller-Koeffizienten angebracht worden, die sich aus dem nicht gemessenen Teil von $f(\beta)$ ergibt.

In den Darstellungen von $\bar{S}(\alpha, \beta)$ über α fällt auf, daß die gerechneten Kurven besonders bei kleinen

lassen der Meßpunkte für $\alpha < 1$ bei der Extrapolation wird darin gesehen, daß sich bei kleinen α -Werten einmal kohärente Effekte besonders bemerkbar machen und zum anderen vermutlich auch anharmonische Effekte. Jedoch ist der letzte Punkt nur durch weitere Untersuchungen zu klären.

2. Vergleich mit Ergebnissen an Terphenylen

Inelastische Streuexperimente an verschiedenen Terphenylen wurden von BRÜGGER [19] mit dem MTR-Geschwindigkeitsselektor durchgeführt, dabei wurden keine Unterschiede zwischen Ortho-, Meta- und Para-Terphenyl gefunden. Zum Vergleich mit den Diphenylergebnissen wird deshalb die bei Raumtemperatur an Santowax R, einer Mischung aus allen

drei Terphenylen, ausgeführte Messung herangezogen. In der Abb. 11 sind für die beiden β -Werte 0,5 und 1,5 die „Santowax R“-Punkte zusammen mit den Diphenyl-Ergebnissen der vorliegenden Arbeit dargestellt. An den Meßpunkten wurden keine Korrekturen

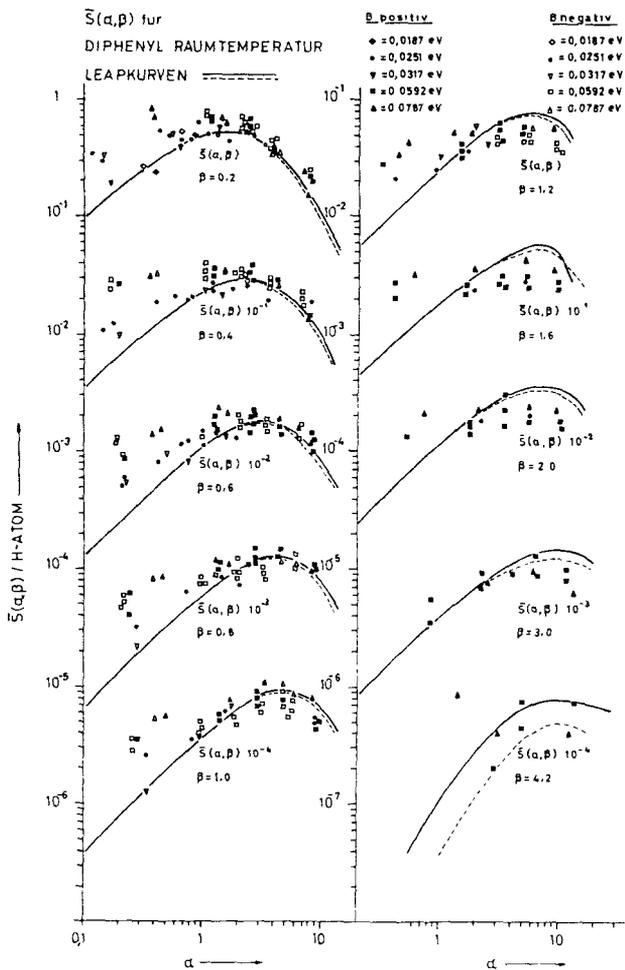


Abb. 10. Streugesetz $\bar{S}(\alpha, \beta)$ für Diphenyl

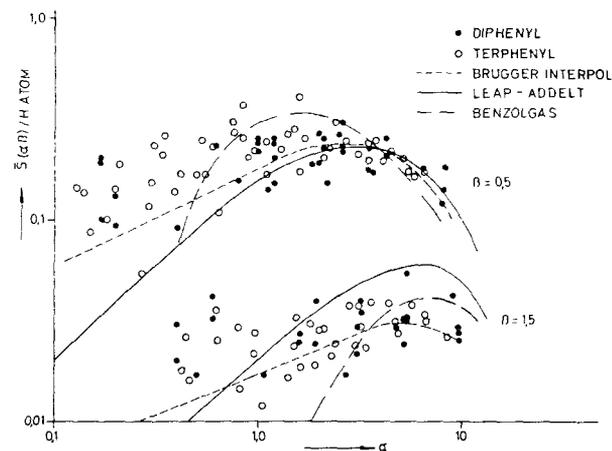


Abb. 11. Vergleich von Meßergebnissen für Diphenyl und „Santowax R“ (Terphenyl) für $\beta = 0,5$ und $\beta = 1,5$

angebracht. Die Energieauflösung war in beiden Experimenten etwa gleich groß. Für andere β -Werte sieht der Vergleich ähnlich aus, innerhalb der Meßgenauigkeit kann daraus eine weitgehende Übereinstimmung der Streueigenschaften von Diphenyl und Santowax R geschlossen werden.

Den von BRUGGER angegebenen Interpolationskurven liegt kein physikalisches Modell zugrunde, sie werden mit einer qualitativen Diskussion von Auflösungseffekten und Vielfachstreuung begründet. Die Berechnung der ausgezogenen Kurven wurde unter V.1. besprochen.

3. „Benzolgas“-Modell

Theoretische $\bar{S}(\alpha, \beta)$ -Funktionen sind von BOFFI, MOLINARI und PARKS [20] mit einer auf NELKIN [4] zurückgehenden Methode für ein „Benzolgas“-Modell berechnet worden. In einer solchen Rechnung müssen die dynamischen Eigenschaften des Streuers als bekannt vorausgesetzt werden. Für flüssiges Benzol sind diese Eigenschaften nur unzureichend bekannt.

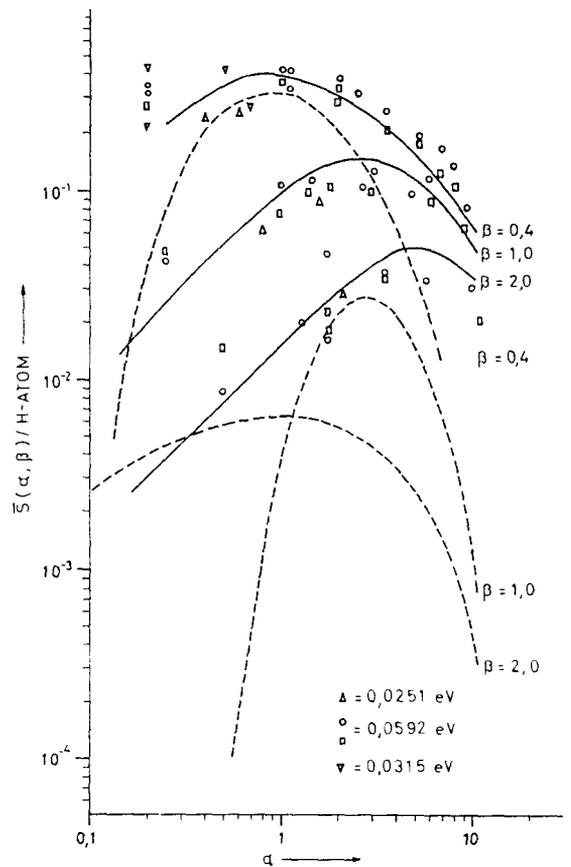


Abb. 12. $\bar{S}(\alpha, \beta)$ für Benzol, Meßpunkte dieser Arbeit, ----- „Benzolgas“-Modell nach BOFFI et al., ausgezogen: LEAP-ADDELT-Rechnung

In dieser aus relativ großen Molekülen bestehenden Flüssigkeit gibt es neben den Translationsbewegungen der Moleküle Rotationsbewegungen und innere Molekülschwingungen sowie ausgeprägte Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Bewegungstypen. Selbst bei hinreichender Kenntnis aller Bewegungsvorgänge wäre ihre exakte Berücksichtigung im Streuformalismus immer noch extrem schwierig. Die genannten Autoren vereinfachten das Problem dadurch, daß sie sich auf die Berücksichtigung der inneren Schwingungen im Benzolmolekül in einer harmonischen Näherung beschränkten. Diese Näherung entspricht etwa der Annahme eines Gases aus freien Benzolmolekülen (Rotations- und Translationsbewegungen werden nur genähert berücksichtigt).

In der Abb. 12 werden für die drei β -Werte 0,4, 1,0 und 2,0 die experimentellen Ergebnisse der

vorliegenden Arbeit mit den Ergebnissen der „Benzolgas“-Rechnung verglichen. In der Rechnung wurden nur die ersten zwei Terme einer Phononenentwicklung mitgenommen. Insbesondere bei großen α -Werten, bei denen sich höhere Phononenterme bemerkbar machen, ist die Abweichung der gerechneten Werte von den Meßergebnissen beträchtlich. In den in die Abb. 11 eingezeichneten „Benzolgas“-Kurven wurden auch höhere Phononenterme berücksichtigt. In diesem Falle machen sich Abweichungen besonders bei kleinen α bemerkbar.

4. Frequenzverteilung $p(\beta)$

Die Extrapolationsvorschrift (13) schreibt sich in den dimensionslosen Variablen α und β folgendermaßen:

$$p(\beta) = \beta^2 \lim_{\alpha \rightarrow 0} \bar{S}(\alpha, \beta) / \alpha. \quad (24)$$

Die nach einigen Iterationsschritten in der im Abschnitt IV beschriebenen Weise durch Extrapolation bestimmten Werte $p(\beta)$ sind für die drei untersuchten Substanzen Benzol, Diphenyl und Diphylyl in der Abb. 13 dargestellt.

Die drei $p(\beta)$ -Funktionen unterscheiden sich für β -Werte zwischen 1.5 und 3.0 innerhalb der Meßgenauigkeit praktisch nicht. Zwischen Diphenyl und Diphylyl scheint es im gesamten ausgemessenen Energiebereich keine Unterschiede zu geben. Letzteres ließ sich schon qualitativ aus den gemessenen Streuverteilungen schließen, bei denen der einzige deutliche Effekt der Übergang der elastischen Linie des Diphenyls zur verbreiterten quasielastischen Linie des Diphylyls war (Abb. 5).

Bei größeren Energieänderungen ($\beta > 1$) war für die untersuchten Substanzen zu erwarten, daß die Moleküle sich im wesentlichen noch als selbständige Einheiten bemerkbar machen, daß die $p(\beta)$ -Verteilung also vor allem durch innere Molekülschwingungen bestimmt wird. Die Unterschiede zwischen Benzol, Diphenyl und Diphylyl in diesem β -Bereich sind dann gering.

Wie im Abschnitt IV erwähnt wurde, liegen in dem bis jetzt experimentell erfaßten β -Bereich nur wenige Normalschwingungen. Das Benzolmolekül hat in diesem Bereich nur eine Normalschwingung, das ist die mit niedrigster Frequenz. Die entsprechende Energieänderung ergibt sich aus der Rechnung zu $\beta = 1.97$. Bei dieser Normalschwingung handelt es sich um eine Deformationsschwingung, bei der die H-Atome senkrecht zur Ringebene schwingen. Diese Schwingung ist ultrarotaktiv und auch im Raman-Effekt verboten. Da es für langsame (*s*-Wellen) Neutronen keine, den optischen analogen, Auswahlregeln gibt, ist ein Einfluß dieser Schwingung auf die Neutronenstreuung und damit auch im $p(\beta)$ zu erwarten. Es liegt also nahe, das breite Maximum in $p(\beta)$ bei $\beta \approx 2$ dieser Schwingung zuzuordnen.

Im Raman-Spektrum des Diphenyls gibt es bei $\beta \approx 2$ ebenfalls eine Linie, weitere Linien wurden bei $\beta = 1.6, 0.8$ und 0.7 und eine breite Bande wurde zwischen $\beta = 2.65$ und $\beta = 3.85$ gefunden [21].

Die $p(\beta)$ -Ergebnisse der Abb. 13 deuten auf solche Unterschiede zwischen Benzol und Diphenyl hin.

Betrachten wir nun noch $p(\beta)$ für $\beta < 1$. Bei diesen kleinen Energien gibt es keine inneren Schwingungen

im Benzolmolekül mehr. Die auf Grund der großen Dichte zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte schließen freie Rotationen aus. Außer behinderten Translationsbewegungen können nur noch behinderte Rotationen oder Drehschwingungen der Moleküle stattfinden.

In den Rotationschwingungsspektren von festem Benzol und Diphenyl wurden Aufspaltungen gefunden [21], die Übergängen mit $\beta = 0.32$ und 0.52 bzw. 0.24 und 0.43 entsprechen. Die aus der Neutronenstreuung gewonnenen Ergebnisse stimmen befriedigend mit diesen Linien überein, wenn die breiten Banden der Abb. 13 jeweils den beiden Energien zugeordnet werden. Für diese Zuordnung spricht auch die, schon bei den kleinsten gemessenen β -Werten beträchtliche Abweichung des $p(\beta)$ von der Debye-Verteilung.

Das Maximum der Benzolbande liegt bei $\beta \approx 0.48$, das der Diphenylbande bei $\beta \approx 0.4$, was auf ein größeres Gewicht der höheren Frequenzen hinweist. Die Verschiebung der Benzol- gegen die Diphenylbande um $\Delta\beta \approx 0.1$ stimmt mit den Ergebnissen der Raman-Messungen ebenfalls gut überein. Diesen Energieübergängen sind Drehschwingungen der Moleküle, also

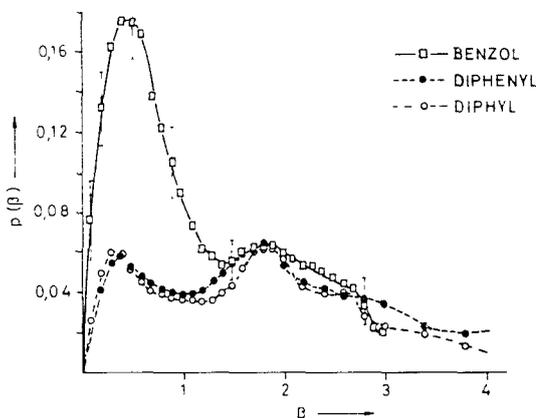


Abb. 13. Mit der Extrapolationsmethode gewonnene Frequenzverteilungen $p(\beta)$ für Benzol, Diphenyl und Diphylyl

Drehungen mit kleiner Winkelauslenkung zugeordnet worden [21]. Aus den $p(\beta)$ -Verteilungen für Diphenyl und Diphylyl kann geschlossen werden, daß diese Drehschwingungen auch im Festkörper mit ähnlich großer Wahrscheinlichkeit wie in der Flüssigkeit auftreten.

Herrn Professor Dr. K. H. BECKURTS danke ich für viele anregende Diskussionen und die stete Förderung der Arbeit.

Weiter bin ich zu Dank verpflichtet den Herren Dipl.-Ing. H. RIFFEL und Dipl.-Phys. G. EHRET für die Unterstützung beim Aufbau der experimentellen Anordnung; Erl. Dipl.-Math. A. DÖDERLEIN, die die Programme LEAP und ADDELT in eine für die IBM 7070 geeignete Form gebracht hat; Herrn Dr. P. A. EGELSTAFF (A. E. R. E. Harwell) für die Überlassung dieser Programme; Herrn H. D. JÜNGER für die wertvolle Hilfe bei der Auswertung der Messungen und Anfertigung der Abbildungen.

Literatur: [1] WIGNER, E. P., and J. E. WILKINS: AEC D 2275 (1948). — [2] KRUEGER, T. J., and M. S. NELKIN: Phys. Rev. **106**, 290 (1957). — [3] NELKIN, M. S.: Nuclear Sci. and Eng. **2**, 199 (1957). — [4] NELKIN, M. S.: Phys. Rev. **119**,

- 741 (1960). — [5] FERMI, E.: *Ricerca sci.* **7**, 13 (1936). — [6] VAN HOVE, L.: *Phys. Rev.* **95**, 249 (1954). — [7] ZERNIKE, F., u. J. A. PRINS: *Z. Physik* **41**, 184 (1927). — [8] SCHOFIELD, P.: *Phys. Rev. Letters* **4**, 239 (1960). — [9] RAHMAN, A.: *Phys. Rev.* **126**, 986 (1962). — [10] EGELSTAFF, P. A., and P. SCHOFIELD: *Nuclear Sci. and Eng.* **12**, 260 (1962). — [11] GLÄSER, W.: *KFK-Bericht* 261 (1964). — [12] SAILOR, V. L.: *Rev. Sci. Instr.* **27**, 26 (1956). — [13] STEDMAN, R.: *AECL-1035* (1960). — [14] HARRIS, D., and C. DUFFIL: *Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids*, Vol. I, IAEA, Wien 1963, p. 171. — [15] EISENHAUER, C. M.: *Phys. Rev.* **109**, 1046 (1958). — [16] McWILLIAMS, P.: *Rev. Sci. Instr.* **33**, 70 (1962). — [17] McLATCHIE, R.: *Programmbeschreibung LEAP*, AERE, Harwell 1962. — [18] BOFFI, V. C.: *GA-3024* (1962). — [19] BRUGGER, R. M.: *Phys. Rev.* **126**, 29 (1962). — [20] BOFFI, V. C.: *Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids*, Vol. I, IAEA, Wien 1963, p. 285. — [21] FRUHLING, A.: *Ann. phys.* **6**, 401 (1951).

Anschrift. Dr. W. GLÄSER
Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Angewandte Kernphysik
75 Karlsruhe
Postfach 947