

KFK-325

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

März 1965

Gesellschaft für Kernforschung m. b. H.
Zentralbücherei

KFK 325

Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik

Berechnung der Streuung von niederenergetischen Neutronen
an freien Molekülen

H. - J. Zech

20. Aug. 1965



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

Berechnung der Streuung von niederenergetischen Neutronen
an freien Molekülen

HANS-JÜRGEN ZECH

Berechnung der Streuung von niederenergetischen Neutronen an freien Molekülen

HANS-JÜRGEN ZECH *

Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik des Kernforschungszentrums Karlsruhe

(Z. Naturforschg. 20 a, 380—386 [1965]; eingegangen am 28. Oktober 1964)

Die von VOLKIN angegebene Erweiterung der Theorie von ZEMACH und GLAUBER für die Streuung niederenergetischer Neutronen an freien Molekülen wird vereinfacht und abgeändert. Eine andere Behandlung einer Operatorsumme gestattet es, eine wesentlich bessere Ausgangsnäherung zu finden, die Ähnlichkeit mit der KRIEGER-NELKIN-Näherung zeigt. Korrekturen zu dieser Ausgangsnäherung werden angegeben. Die Ergebnisse einer Rechnung für Wasser in der Gasphase nach dem VOLKINSCHEN und dem hier entwickelten Verfahren werden mit Meßwerten von HOFMEYER an Wasserdampf verglichen. Es zeigt sich eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment mit dem hier angegebenen Verfahren als nach der VOLKINSCHEN Methode.

I. Allgemeine Theorie

Der differentielle Wirkungsquerschnitt im Laborsystem für die Streuung von langsamen (thermischen und subthermischen) Neutronen an einem Gas von freien Molekülen ist in FERMI-Näherung gegeben durch:

$$\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon d\Omega} = \sum_{\nu, \mu} \langle \mathfrak{Q}_\nu \mathfrak{Q}_\mu \rangle \left| \begin{matrix} \mathfrak{f}' \\ \mathfrak{f} \end{matrix} \right| S_{\nu\mu}(\varepsilon, q) \quad (\text{vgl. } 1)$$

$$\text{mit} \quad q = \mathfrak{f}' - \mathfrak{f}, \quad \varepsilon = \frac{1}{2m_N} (\mathfrak{f}'^2 - \mathfrak{f}^2). \quad (1)$$

Dabei läuft die Doppelsumme über alle Atome des Moleküls, \mathfrak{Q}_ν und \mathfrak{Q}_μ sind die Operatoren für die gebundenen Streulängen des ν -ten und μ -ten Atoms (sie wirken allein auf die Spinanteile der Wellenfunktionen), \mathfrak{f} und \mathfrak{f}' sind die Impulse der ein- und auslaufenden Neutronen, q bezeichnet den beim Stoß vom Molekül an das Neutron abgegebenen Impuls, ε die übertragene Energie.

Für die Streufunktion $S_{\nu\mu}(\varepsilon, q)$ erhält man, wie z. B. ZEMACH und GLAUBER² zeigten, den Ausdruck:

$$S_{\nu\mu}(\varepsilon, q) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\varepsilon t} \cdot \frac{1}{Z} \sum_n e^{-E_n/kT} \langle n | Q | n \rangle. \quad (2)$$

Dabei ist Z die Zustandssumme, T die Temperatur der Gasmasse und

$$\langle n | Q | n \rangle = \langle n | e^{i\mathfrak{q}\cdot\mathfrak{r}_\nu} e^{i\mathfrak{q}\cdot\mathfrak{r}_\mu} e^{-i\mathfrak{t}H} e^{-i\mathfrak{q}\cdot\mathfrak{r}_\mu} e^{-i\mathfrak{q}\cdot\mathfrak{r}_\nu} | n \rangle. \quad (3)$$

H ist der gesamte HAMILTON-Operator für das freie Molekül, also ohne die Neutron-Molekül-Wechsel-

wirkung:

$$H | n \rangle = E_n | n \rangle, \quad (4)$$

$$H = H_{\text{Trans}} + H_{\text{Rot}} + H_{\text{Vib}}.$$

Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungen werden vernachlässigt. Das Matrixelement (3) läßt sich dann zerspalten in einen Translationsanteil und einen Anteil für Rotationen und Schwingungen. Die Vektoren \mathfrak{r}_ρ werden zerlegt:

$$\mathfrak{r}_\rho = \mathfrak{R} + \mathfrak{h}_\rho + \mathfrak{u}_\rho, \quad (\rho = \nu, \mu). \quad (5)$$

\mathfrak{R} zeigt zum Molekülschwerpunkt, \mathfrak{h}_ρ von dort zur Schwingungsruehlage des ρ -ten Atoms, und \mathfrak{u}_ρ beschreibt die Schwingungsauslenkung von dieser Ruhelage aus. Vernachlässigt man die Drehbewegung der Vektoren \mathfrak{u} bei Drehung des gesamten Moleküls, setzt man also

$$[H_{\text{Rot}}, \mathfrak{u}_\rho] = 0, \quad (6)$$

so kann man die Beiträge zum Matrixelement (3), die von den verschiedenen Bewegungsformen Translation, Rotation und Schwingung herrühren, vollkommen voneinander trennen.

Die Erwartungswerte für Translation und harmonische Schwingung wurden in voller Allgemeinheit von ZEMACH und GLAUBER² berechnet. Im folgenden befassen wir uns lediglich mit dem Matrixelement für die Rotation und folgen dabei den Ausführungen von VOLKIN³.

* Jetzt II. Institut für Experimentalphysik, Hamburg-Bahrenfeld.

¹ Hier und im folgenden ist $\hbar=1$ gesetzt.

² A. C. ZEMACH u. R. J. GLAUBER, Phys. Rev. 101, 118, 129 [1956].

³ H. C. VOLKIN, Phys. Rev. 113, 866 [1959]; 117, 1029 [1960].

II. Das Matrixelement für die Molekülrotation

Das Matrixelement der Rotation besitzt die Form

$$M_{\text{Rot}} = \frac{1}{Z_{\text{Rot}}} \sum_{\varrho} e^{-E_{\varrho}/kT} \langle \varrho | e^{i t H_{\text{Rot}}} e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{b}_r} M_{\text{Vib}} e^{-i t H_{\text{Rot}}} e^{-i \mathbf{q} \cdot \mathbf{b}_\mu} | \varrho \rangle \quad \text{mit} \quad H_{\text{Rot}} | \varrho \rangle = E_{\varrho} | \varrho \rangle. \quad (7)$$

Man definiert nun über

$$\tilde{H}_{(\mu) \text{ Rot}} = e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{b}_\mu} H_{\text{Rot}} e^{-i \mathbf{q} \cdot \mathbf{b}_\mu} \quad (8)$$

einen transformierten HAMILTON-Operator. Mit Hilfe der Entwicklung

$$e^A B e^{-A} = B + [A, B] + \frac{1}{2} [A, [A, B]] + \dots, \quad (9)$$

die für nicht vertauschbare Operatoren A und B gilt, sowie mit Hilfe der Regeln für die Vertauschung des Drehimpulsoperators \mathfrak{L} mit dem molekülfesten Vektor \mathbf{b} und dem raumfesten Vektor \mathbf{q}

$$[b_i, L_j] = i \varepsilon_{ijk} b_k, \quad [q_i, L_j] = 0 \quad (10)$$

(ε_{ijk} ist hier der antisymmetrische Einheitstensor) findet man (vgl. ³):

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{(\mu) \text{ Rot}} &= H_{\text{Rot}} + B + C, \\ H_{\text{Rot}} &= \frac{1}{2} \mathfrak{L} \mathfrak{L}^{-1} \mathfrak{L}, \quad B = \frac{1}{2} (\mathbf{q} \times \mathbf{b}_\mu) \mathfrak{L}^{-1} \mathfrak{L} + \frac{1}{2} \mathfrak{L} \mathfrak{L}^{-1} (\mathbf{q} \times \mathbf{b}_\mu), \quad C = \frac{1}{2} (\mathbf{q} \times \mathbf{b}_\mu) \mathfrak{L}^{-1} (\mathbf{q} \times \mathbf{b}_\mu). \end{aligned} \quad (11)$$

Dabei ist \mathfrak{L}^{-1} der Tensor der reziproken Trägheitsmomente: $(\mathfrak{L}^{-1})_{ik} = 1/I_{ik}$. (12)

Weiter definiert man noch den Operator A durch $A = H_{\text{Rot}} - E_{\varrho}$, $A | \varrho \rangle = 0$. (13)

Dann kann man die Streufunktion (2) schreiben:

$$\begin{aligned} S_{r\mu}(\varepsilon, \mathbf{q}) &= \frac{1}{Z_{\text{Rot}}} \sum_{\varrho} e^{-E_{\varrho}/kT} \int ds g(s) \langle \varrho | M_{\text{Vib}} e^{i \mathbf{q} \cdot (\mathbf{b}_r - \mathbf{b}_\mu)} \delta(D) | \varrho \rangle, \\ D &= \varepsilon + s + \frac{q^2}{2M} + A + B + C. \end{aligned} \quad (14)$$

Hier ist das Matrixelement der Translation aus ² bereits eingesetzt

$$M_{\text{Trans}} = \frac{1}{\sqrt{4\pi kT(q^2/2M)}} \exp \left\{ -t^2 kT \frac{q^2}{2M} \right\} \exp \left\{ -it \frac{q^2}{2M} \right\} = \exp \left\{ -it \frac{q^2}{2M} \right\} \int ds e^{-t's} g(s) \quad (M = \text{Molekülmasse}) \quad (15)$$

und die t -Integration in (2) ist ausgeführt worden. Weiter ist angenommen worden, daß bei der Streuung keine Schwingungsquanten ausgetauscht werden. Das Matrixelement der Schwingung M_{Vib} liefert dann keinen Beitrag zum Energiesatz, der im Argument der Deltafunktion steht. Eine geschlossene Auswertung des Erwartungswertes für die Rotation in (14) ist nicht möglich, weil die drei Operatoren A , B und C im Argument der Deltafunktion nicht kommutieren. Es werden deswegen im folgenden Näherungen für (14) diskutiert.

Zunächst jedoch beschäftigen wir uns mit der Auswertung des Matrixelementes für die Rotation in einem Spezialfall: VOLKIN ³ zeigte, daß ein Mittelwert der Form

$$M_{\text{Rot}} = \frac{1}{Z_{\text{Rot}}} \sum_{\varrho} e^{-E_{\varrho}/kT} \langle \varrho | R | \varrho \rangle \quad (16)$$

sehr einfach berechnet werden kann, besonders dann, wenn

1. der Operator R keine Differentialoperatoren (Drehimpulsoperatoren) enthält,
2. als Wellenfunktionen $| \varrho \rangle$ die des symmetrischen Kreisels benutzt werden.

Die erste Voraussetzung kann noch wesentlich abgeschwächt werden, wie weiter unten gezeigt wird.

Der Zustand des symmetrischen Kreisels wird durch drei Quantenzahlen J (Gesamtdrehimpuls), K (Drehimpuls um eine molekülfeste Achse) und M (Drehimpuls um eine raumfeste Achse) beschrieben; seine Energie hängt aber – falls kein äußeres Feld wirkt – nur von J und K ab ⁴.

$$\begin{aligned} H_{\text{Rot}}^{\text{sym}} | J K M \rangle &= E_{JK} | J K M \rangle, \\ H_{\text{Rot}}^{\text{sym}} &= \frac{1}{2 I_1} (L_1^2 + L_2^2) + \frac{1}{2 I_3} L_3^2, \\ E_{JK} &= J(J+1) \frac{1}{2 I_1} + K^2 \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{1}{I_3} - \frac{1}{I_1} \right). \end{aligned} \quad (17)$$

⁴ C. VAN WINTER, Physica **20**, 274 [1954].

Als Wellenfunktionen des symmetrischen Kreisels lassen sich Matrixelemente der irreduziblen Darstellungen der Drehgruppe wählen⁵:

$$|JKM\rangle = \sqrt{(2J+1)/(8\pi^2)} w_{KM}^J(\varphi, \vartheta, \chi), \quad (18)$$

so daß für die Wellenfunktionen eine Unitaritätsrelation gilt:

$$\text{Aus } \sum_{M=-J}^J u^*_{KM}{}^J \cdot u_{K'M}{}^{J'} = \delta_{JJ'} \delta_{KK'}$$

$$\text{folgt } \sum_{M=-J}^J \psi^*_{JKM} \psi_{J'K'M} = \frac{2J+1}{8\pi^2} \delta_{JJ'} \delta_{KK'}. \quad (19)$$

Diese Beziehung nutzt man aus, indem man bei der thermischen Mittelung zunächst über M mittelt. Dadurch vereinfacht sich (16) zu

$$M_{\text{Rot}} = \frac{1}{8\pi^2} \int d\tau_{\varphi, \vartheta, \chi} R. \quad (20)$$

Thermische Mittelwerte der Form (16) sind also von der Temperatur kT unabhängig und lassen sich

Man findet dann $M_{\text{Rot}}^{(l,m,n)} = M_{\text{Rot}} \cdot \gamma$,

$$\gamma = \frac{1}{Z_{\text{Rot}}} \sum_{J=0}^{\infty} \exp\{-J(J+1)/2 I_1 kT\} \sum_{K=-J}^J \exp\left\{-K^2 \left(\frac{1}{I_3} - \frac{1}{I_1}\right) / 2 kT\right\} K^n \sum_{r=0}^{l+m} \beta_r^{l,m}(J, K), \quad (23)$$

$$\beta_r^{l,m}(J, K) = b_r^{l,m}(JKM) |L_+^r L_-^r| JK M \rangle,$$

dabei ist b_r^{lm} definiert durch $L_1^l L_2^m = (\frac{1}{2})^{l+m} i^{-m} (L_+ + L_-)^l (L_- - L_+)^m = \sum_{s \mp t} a_{st}^{lm} L_+^s L_-^t + \sum_r b_r^{lm} L_+^r L_-^r$.

Damit ist die erste Bedingung für die einfache Auswertbarkeit des Mittelwertes (16) wesentlich abgeschwächt worden. Will man die zweite Bedingung ebenfalls abschwächen, so zerlegt man den HAMILTON-Operator des asymmetrischen Kreisels

$$\begin{aligned} H_{\text{Rot}} &= \frac{1}{2I_1} L_1^2 + \frac{1}{2I_2} L_2^2 + \frac{1}{2I_3} L_3^2 \\ &= \frac{1}{4} \left(\frac{1}{I_1} + \frac{1}{I_2}\right) (L^2 - L_3^2) + \frac{1}{2I_3} L_3^2 \\ &\quad + \frac{1}{8} \left(\frac{1}{I_1} - \frac{1}{I_2}\right) (L_+^2 + L_-^2). \end{aligned} \quad (24)$$

Die Operatoren L_{\pm} ändern lediglich die Quantenzahl K ; deswegen lassen sich die Eigenfunktionen des asymmetrischen Kreisels nach denen des symmetrischen in folgender Form entwickeln

$$\psi_J = \sum_{K=-J}^J A_K(J) |JKM\rangle; \quad \sum_K |A_K|^2 = 1. \quad (25)$$

auf eine Mittelung über die Orientierung (20) zurückführen. M_{Rot} verschwindet, wenn R eine ungerade Funktion der EULERSCHEN Winkel φ, ϑ, χ ist. Weiter erkennt man, daß (16) sich ebenfalls auf die oben skizzierte Art auswerten läßt, wenn es die Form

$$M_{\text{Rot}}^{(l,m,n)} = \frac{1}{Z_{\text{Rot}}} \sum_e e^{-E_e/kT} \langle e | R L_1^l L_2^m L_3^n | e \rangle \quad (21)$$

besitzt.

Die Potenzen der Drehimpulsoperator-Komponenten können ausgewertet werden mit Hilfe der Beziehungen

$$\begin{aligned} L_3 |JKM\rangle &= K |JKM\rangle, \\ L_1 &= \frac{1}{2} (L_+ + L_-), \\ L_2 &= (1/2i) (L_- - L_+), \\ L_+ |JKM\rangle &= \alpha_+(J, K) |JK+1M\rangle, \\ L_- |JKM\rangle &= \alpha_-(J, K) |JK-1M\rangle, \\ \alpha_{\pm}(J, K) &= \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)}. \end{aligned} \quad (22)$$

Das führt auf die Bedingung

$$\begin{aligned} A_{K+2} \left(\frac{1}{I_1} - \frac{1}{I_2}\right) \cdot \alpha_-(J, K+2) \cdot \alpha_-(J, K+1) \\ + A_K \left\{ \frac{4}{I_3} K^2 + 2 \left(\frac{1}{I_1} + \frac{1}{I_2}\right) (J(J+1) - K^2) - 8E \right\} \\ + A_{K-2} \left(\frac{1}{I_1} + \frac{1}{I_2}\right) \alpha_+(J, K-2) \alpha_+(J, K-1) \end{aligned} \quad (26)$$

$$= 0 \quad \text{für } -J \leq K \leq J$$

und $A_K = 0$ für $|K| > J$.

Nullsetzen der Determinante liefert die $2J+1$ -Energieeigenwerte sowie die Koeffizienten A_K . Die Quantenzahl M kommt in diesen Beziehungen nicht vor, also sind die Energieeigenwerte E und die A_K unabhängig von M . Daraus ergibt sich: Die Berechnung des Matrixelementes (16) führt ebenfalls auf die Form (20), wenn die erste Voraussetzung erfüllt ist, als Wellenfunktionen aber die des asymmetrischen Kreisels verwendet werden. Die Beziehung (23) gilt dann jedoch nicht mehr; beim Abschwächen der zweiten Voraussetzung treten neue Zusatzterme zur rechten Seite der Gl. (23).

⁵ E. P. WIGNER, Group Theory and Its Applications, Verlag Academic Press, New York, N. Y. 1957. — A. R. EDMONDS, Angular Momentum in Quantum Mechanics, Verlag University Press, Princeton, N. J. 1955.

III. Zwei Arten der Näherung

Wir gehen nun an eine näherungsweise Berechnung von (14) und untersuchen eine Entwicklung für große Werte von q . Die Operatoren im Argument der Deltafunktion sind verschiedenen q -Potenzen proportional

$$A \sim q^0, \quad B \sim q^1, \quad C \sim q^2. \quad (27)$$

Rein formal führen wir noch einen weiteren Operator $\tilde{B} \sim q^r$, $r \leq 1$, ein, über den später noch verfügt wird.

Man entwickelt nun die Deltafunktion

$$\begin{aligned} \delta(D) &= \sum_r \delta^{(r)}(X) \cdot K_r(X, Y), \quad D = X + Y, \\ X &= \varepsilon + s + q^2/2 M + \tilde{B} + C, \\ Y &= A + B - \tilde{B} \end{aligned} \quad (28)$$

und bestimmt die Koeffizienten K_r über die Beziehungen

$$\begin{aligned} \delta(X + Y) &= \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi i} \left(\frac{1}{X + Y - i\eta} - \frac{1}{X + Y + i\eta} \right), \\ (X + Y)^{-1} &= X^{-1} \sum_{r=0}^{\infty} (-1)^r (Y X^{-1})^r, \\ X Y^{-1} &= \sum_{\lambda=0}^{\infty} X^{-\lambda-1} V T_\lambda(X, Y), \\ V T_\lambda(X, Y) &= [X, V T_{\lambda-1}(X, Y)], \\ V T_0(X, Y) &= Y. \end{aligned} \quad (29)$$

Berücksichtigt man, daß in unserem Falle gilt

$$\begin{aligned} V T_l(C, A) &= 0 \quad \text{für } l \geq 3, \\ V T_l(C, B) &= 0 \quad \text{für } l \geq 2, \end{aligned} \quad (30)$$

so erkennt man, daß die zweite Summe in (29) nach einigen Gliedern abbricht. Die erste Summe in (29) bringen wir dadurch zum Abbrechen, daß wir uns mit der ersten nicht verschwindenden Korrektur begnügen; d. h. wir wollen nur die Summanden berücksichtigen, die für große Werte von q nicht stärker als q^{-2} abfallen. Man berechnet auf diese Weise

für $\tilde{B} = B$:	für $\tilde{B} = 0$:
$K_0 = 1$	1
$K_1 = 0$	0

Dann ist

$$\begin{aligned} S_{\nu}^{(1)}(\varepsilon, q) &= \frac{1}{Z_{\text{Rot}}} \sum_{\varrho} e^{-E_{\varrho} k T} \int ds g(s) \sum_{l,m,n} M_{i,l,m,n}, \\ M_{i,l,m,n} &= \langle \varrho | M_{\text{Vib}} e^{i\varrho(b_r - b_\mu)} \delta^{(i)}(X) K_{i,l,m,n}^{(1)} L_1^l L_2^m L_3^n | \varrho \rangle, \\ S_{\nu}^{(1)}(\varepsilon, q) &= \sum_i \frac{1}{8\pi^2} \int d\tau_{\varrho, \vartheta, \chi} \int ds \frac{d^i g}{ds^i} M_{\text{Vib}} e^{i\varrho(b_r - b_\mu)} \delta(X) \sum_{l,m,n} K_{i,l,m,n}^{(1)} \cdot \gamma, \\ &= \sum_i \frac{1}{8\pi^2} \int d\tau_{\varrho, \vartheta, \chi} M_{\text{Vib}} e^{i\varrho(b_r - b_\mu)} (-1)^i \frac{d^i g}{ds^i} \sum_{s=s_0, l, m, n} K_{i,l,m,n}^{(1)} \cdot \gamma, \\ s_0 &= -(\varepsilon + q^2/2 M + C), \quad \gamma \text{ s. (23)}, \quad g = (4\pi k T q^2/2 M)^{-1/2} \exp \{ -s^2/4 k T (q^2/2 M) \}. \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} K_2 &= \frac{1}{2} [A, C] && \frac{1}{2} ([A, C] + B^2) \\ K_3 &= -\frac{1}{6} [C, [A, C]] && -\frac{1}{6} ([C, [A, C]] - 3[B, C] B \\ &&& + [B, [C, B]]) \\ K_4 &= 0 && \frac{1}{8} ([C, B])^2 \\ K_i &= 0 \text{ für } i \geq 5, \end{aligned} \quad (31)$$

Der zweite Satz von Korrekturkoeffizienten, den man durch Nullsetzen von \tilde{B} erhält, stellt die von VOLKIN³ angegebene Korrektur dar. Wir verfolgen nun zwei Wege zur Berechnung der Streufunktion (14), die sich nur durch die Festsetzung von \tilde{B} unterscheiden.

III, 1 Näherung nach VOLKIN $\tilde{B} = 0$

Man setzt $\tilde{B} = 0$ und vernachlässigt dadurch in der Ausgangsnäherung die Operatoren A und B gegenüber C . Diese Vernachlässigung ist für große Werte der Impulsübertragung q wegen (27) sicher eine gute Näherung. Beim Berechnen des totalen Wirkungsquerschnitts geht gerade das Verhalten der Streufunktion für große Werte von q entscheidend in das Ergebnis ein, da die Integration über den Streuwinkel einer Wichtung mit q gleichkommt [vgl. (40)], die den Verlauf der Streufunktion bzw. der daraus gewonnenen Funktion F [vgl. (40)] für große Werte von q besonders betont. Da aber die Funktion $S_{\nu\mu}(\varepsilon, q)$ und damit auch $F_{\nu\mu}(q)$ für sehr große Werte von q verschwindet, liefert bei der später durchzuführenden q -Integration das Gebiet mittlerer q -Werte zwischen $q \approx 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ bei $E_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$ und $q \approx 6 \text{ \AA}^{-1}$ bei $E_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$ den stärksten Beitrag zum q -Integral. Das stellt die Berechtigung der VOLKINSCHEN Ausgangsnäherung sehr in Frage. Die Vernachlässigung der Operatoren A und B in der Ausgangsnäherung gegenüber C wird durch Anbringen der Korrekturen [vgl. (31)] teilweise wieder rückgängig gemacht. Die Korrekturkoeffizienten $K_i^{(1)}$ werden ausgerechnet und sämtliche Drehimpulsoperator-Potenzen durch Vertauschen nach rechts herausgezogen, d. h. man bringt die $K_i^{(1)}$ auf die Form

$$K_i^{(1)} = \sum_{l,m,n} K_{i,l,m,n}^{(1)} L_1^l L_2^m L_3^n. \quad (32)$$

III, 2 Näherung $\tilde{B} = B$

Der zweite Weg, den man beschreiten kann, indem man $\tilde{B} = B$ setzt, entspricht einer KRIEGER-NELKIN-Näherung⁶. Durch Mitnehmen des in q linearen Operators B in der Ausgangsnäherung kann man hoffen, eine Verbesserung der Ausgangsnäherung gegenüber der oben angegebenen Methode zu erzielen.

Wieder bringt man die Korrekturkoeffizienten auf die Form (32) und erhält jetzt

$$S_{\nu\mu}^{(2)}(\varepsilon, q) = \frac{1}{Z_{\text{Rot}}} \sum_{\varrho} e^{-E_{\varrho}/kT} \int ds g(s) \sum_i \sum_{l,m,n} \langle \varrho | M_{\text{Vib}} e^{iq(b_{\nu} - b_{\mu})} \delta^{(i)}(X) K_{i,l,m,n}^{(2)} L_1^l L_2^m L_3^n | \varrho \rangle. \quad (34)$$

Zunächst werden die nach rechts herausgezogenen Drehimpulsoperator-Komponenten auf die Wellenfunktion angewendet.

Da nun aber auch der Operator X über den Summanden \tilde{B} Drehimpuls-Komponenten enthält, deren direkte Anwendung auf die Wellenfunktion $|\varrho\rangle$ nicht möglich ist, werden die Drehimpulsoperator-Komponenten in \tilde{B} näherungsweise durch die entsprechenden Komponenten des Drehimpulsvektors \mathfrak{S} ersetzt. Damit ist die gewünschte Vertauschbarkeit von \tilde{B} mit C erzwungen worden. Die weitere Rechnung läuft nun ganz entsprechend dem Fall $\tilde{B} = 0$: Es wird die Mittelung über die $2J+1$ möglichen Werte von M ausgeführt, die nach (19) und (20) auf eine räumliche Mittelung über die EULERSchen Winkel führt. Eine explizite Abhängigkeit der Streufunktion von den Quantenzahlen J und K liegt nun nicht mehr vor. Das Argument der Deltafunktion ist jedoch noch über B vom Rotationszustand des Moleküls vor der Streuung abhängig. Vorhin haben wir den Drehimpulsoperator \mathfrak{Q} in \tilde{B} durch den Drehimpulsvektor \mathfrak{S} ersetzt, also führen wir nun die noch vorzunehmende Mittelung über J und K als Mittelung über eine BOLTZMANN-Verteilung des Drehimpulsvektors \mathfrak{S} durch. Diese Art der Mittelung entspricht der Näherung von KRIEGER und NELKIN. Wir erhalten so:

$$S_{\nu\mu}^{(2)}(\varepsilon, q) = \frac{1}{8\pi^2} \int d\tau_{\varphi, \vartheta, \chi} \cdot \sum_i (-1)^i \frac{d^i h}{ds^i} \sum_{s=s_0} \sum_{l,m,n} K_{i,l,m,n}^{(2)} \gamma, \quad (35)$$

$$h = \left(4\pi k T \left(\frac{q^2}{2M} + C \right) \right)^{-1/2} \cdot \exp \left\{ -s^2/4 k T \left(\frac{q^2}{2M} + C \right) \right\}, \quad \gamma \text{ s. (23)}.$$

Der Unterschied zwischen den beiden Näherungsmethoden $\tilde{B} = 0$ und $\tilde{B} = B$ scheint geringfügig zu sein, sie unterscheiden sich lediglich in den Funktionen g und h , sowie in den anzubringenden Korrekturen [vgl. (31)].

III, 3 Summenregel und detailliertes Gleichgewicht

Wir prüfen nun, ob die beiden Ausgangsnäherungen die Forderungen erfüllen, die jede exakte Streufunktion erfüllen muß, unabhängig von Struktur und Dynamik des Streumediums: Summenregel und detailliertes Gleichgewicht.

Die Summenregel (das erste PLACZEKSche Moment)

$$\int d\varepsilon \cdot \varepsilon \cdot S(\varepsilon, q) = -R \quad (36)$$

fordert, daß die beim Stoß übertragene Energie, gewichtet mit der Streufunktion, dem negativ genommenen Rückstoß R gleich sein muß, den das Molekül aufnimmt, wenn es vor dem Stoß in Ruhe gewesen ist. Man findet leicht, daß die Summenregel für beide Fälle, $\tilde{B} = 0$ und $\tilde{B} = B$, erfüllt ist:

$$\begin{aligned} \int d\varepsilon \cdot \varepsilon \cdot S(\varepsilon, q) &= \frac{1}{Z} \sum_{\varrho} e^{-E_{\varrho}/kT} \langle \varrho | \int d\varepsilon \cdot \varepsilon \cdot \delta(\varepsilon + \tilde{B} + C) | \varrho \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{\varrho} e^{-E_{\varrho}/kT} \langle \varrho | -\tilde{B} - C | \varrho \rangle \\ &= -\frac{1}{8\pi^2} \int d\tau_{\varphi, \vartheta, \chi} C. \end{aligned} \quad (37)$$

\tilde{B} als ungerade Funktion bezüglich der EULERSchen Winkel liefert keinen Beitrag zum Integral (hier und im folgenden wird lediglich der Rotationsanteil der Streufunktion untersucht).

Das detaillierte Gleichgewicht, mathematisch formuliert als

$$S(-\varepsilon, -q) = e^{\varepsilon/kT} S(\varepsilon, q), \quad (38)$$

folgt aus dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität und der Annahme, daß das Streusystem sich im thermischen Gleichgewicht befinde. Wir zeigen, daß die Ausgangsnäherung $\tilde{B} = 0$ (Näherung nach VOLKIN) das detaillierte Gleichgewicht nicht erfüllt, wohl aber die Ausgangsnäherung $\tilde{B} \neq 0$:

⁶ T. J. KRIEGER u. M. S. NELKIN, Phys. Rev. 106, 290 [1957].

Im Fall $\tilde{B} = 0$ gilt

$$\begin{aligned} S^{(1)}(\varepsilon, q) &= \frac{1}{Z} \sum_{\varrho} e^{-E_{\varrho}/kT} \langle \varrho | \delta(\varepsilon + C) | \varrho \rangle = \frac{1}{8\pi^2} \int d\tau_{\varphi, \vartheta, \chi} \delta(\varepsilon + C), \\ e^{-\varepsilon/kT} S^{(1)}(-\varepsilon, -q) &= e^{-\varepsilon/kT} \frac{1}{Z} \sum_{\varrho} e^{-E_{\varrho}/kT} \langle \varrho | \delta(-\varepsilon + C) | \varrho \rangle \\ &= e^{-\varepsilon/kT} \frac{1}{8\pi^2} \int d\tau_{\varphi, \vartheta, \chi} \delta(\varepsilon - C) \neq S^{(1)}(\varepsilon, q). \end{aligned} \quad (39a)$$

Im Fall $\tilde{B} \neq 0$ bekommt man

$$\begin{aligned} S^{(2)}(\varepsilon, q) &= \sum_{\varrho} e^{-E_{\varrho}/kT} \langle \varrho | \delta(\varepsilon + \tilde{B} + C) | \varrho \rangle = \frac{1}{8\pi^2} \int d\tau_{\varphi, \vartheta, \chi} \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-it(\varepsilon+C)} e^{-it\tilde{B}}, \\ \text{mit } (e^{\pm it\tilde{B}})_{kT} &= e^{-t^2 C} \quad \text{wird daraus} = \frac{1}{8\pi^2} \int d\tau_{\varphi, \vartheta, \chi} (4\pi kTC)^{-1/2} \exp\left\{-\frac{(\varepsilon+C)^2}{4kTC}\right\}, \\ e^{-\varepsilon/kT} S^{(2)}(-\varepsilon, -q) &= e^{-\varepsilon/kT} \frac{1}{8\pi^2} \int d\tau_{\varphi, \vartheta, \chi} \delta(-\varepsilon - \tilde{B} + C) \\ &= \frac{1}{8\pi^2} \int d\tau_{\varphi, \vartheta, \chi} \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-it(\varepsilon-C)} e^{+it\tilde{B}} e^{-\varepsilon/kT} \\ &= \frac{1}{8\pi^2} \int d\tau_{\varphi, \vartheta, \chi} (4\pi kTC)^{-1/2} \exp\left\{-\frac{(\varepsilon-C)^2}{4kTC}\right\} e^{-\varepsilon/kT} = S^{(2)}(\varepsilon, q). \end{aligned} \quad (39b)$$

Man erkennt schon an diesem Beispiel, daß die beiden Näherungsmethoden, die nur unwesentlich voneinander abzuweichen schienen, sich doch erheblich unterscheiden, wie auch das folgende numerische Beispiel besonders eindrucksvoll zeigt.

IV. Vergleich mit Meßwerten

Um die Theorie mit experimentellen Daten vergleichen zu können, ist nach den oben angegebenen Näherungen der Streuwirkungsquerschnitt für Wasserdampf berechnet worden. Gemessen wurde der totale Wirkungsquerschnitt (HOFMEYER⁷). Man erhält den totalen Streuquerschnitt durch Integration des differentiellen:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{tot}}(E_0) &= \int_{-E_0}^{\infty} d\Omega \int_{-E_0}^{\infty} d\varepsilon \frac{d^2\sigma}{d\varepsilon d\Omega} \\ &= \frac{\pi}{E_0} \int_{-E_0}^{\infty} d\varepsilon \int_{q_1}^{q_2} d\left(\frac{q^2}{2m}\right) \sum_{\nu\mu} \langle \mathfrak{A}_\nu, \mathfrak{A}_\mu \rangle S_{\nu\mu}(\varepsilon, q) \quad (40) \\ &= \frac{\pi}{E_0} \int d\left(\frac{q^2}{2m}\right) \sum_{\nu\mu} \langle \mathfrak{A}_\nu, \mathfrak{A}_\mu \rangle F_{\nu\mu}(q), \end{aligned}$$

dabei ist $F_{\nu\mu}(q) = \int_{\varepsilon_-}^{\varepsilon_+} d\varepsilon S_{\nu\mu}(\varepsilon, q)$,

$$\varepsilon_{\pm} = (\sqrt{q^2/2m} \pm \sqrt{E_0})^2 - E_0.$$

Die zweite Form der Integration bietet Vorteile bei der numerischen Behandlung: Die Integration der Streufunktion $S_{\nu\mu}$ über ε läßt sich analytisch durchführen. Es bleibt für jeden Energiewert E_0 die numerische Berechnung eines Dreifachintegrals übrig

⁷ C. HOFMEYER, Dissertation, Technische Hochschule München 1964.

(über zwei EULERSche Winkel und über den Impulsübertrag q).

Der Rechnung liegen die Formeln (33) bzw. (35) zugrunde, die die Näherung (6) zur Voraussetzung haben. Die Translation wurde exakt behandelt (15), für die Schwingung wurde angenommen, daß nur harmonische Grundschwingungen des Moleküls thermisch angeregt sind und daß durch den Neutronenstoß keine Molekülschwingungen angeregt werden können ($E_0 < 0,2$ eV). Für das Matrixelement der Schwingung findet man dann

$$M_{\nu\mu} = d_\nu d_\mu; \quad d_\nu = \prod_{\lambda} \exp\left\{-\frac{1}{4\omega_{\lambda}} (q \cdot c_{\nu}^{(\lambda)})^2\right\}. \quad (41)$$

Das Produkt läuft über alle Eigenschwingungen λ mit der Energie ω_{λ} des Streumoleküls, die Vektoren $c_{\nu}^{(\lambda)}$ treten bei der Entwicklung der Schwingungsauslenkungen u_{ν} nach Normalschwingungen auf². Rotations-Schwingungs-Wechselwirkung wird vernachlässigt und die Rotation ist in der VOLKIN-Näherung ($\tilde{B} = 0$) und in der Näherung $\tilde{B} \neq 0$ berechnet worden.

Die Moleküldaten für H₂O in der Gasphase sind aus LANDOLT-BÖRNSTEIN⁸ entnommen worden, Protonenstreuweiten aus der Arbeit von BURG und

⁸ H. LANDOLT u. R. BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen. Verlag Springer, 6. Aufl., Berlin 1951, 1. Band, 2. Teil, S. 232.

E_0 [eV]	Fall $\tilde{B} = 0$		Fall $\tilde{B} \neq 0$		KRIEGER- NELKIN- Näherung [b]	Meßwerte [b]
	V_0 [b]	V_1 [b]	N_0 [b]	N_1 [b]		
$3 \cdot 10^{-4}$	227,8	755,2	592,5	636,7	620,5	—
$6 \cdot 10^{-4}$	168,9	526,7	422,8	453,5	440,7	452
$7,5 \cdot 10^{-4}$	154,1	466,8	379,4	406,6	395,1	404
$9 \cdot 10^{-4}$	143,8	422,8	347,8	372,4	361,5	372
$1,3 \cdot 10^{-3}$	125,9	344,8	292,1	312,1	302,6	320
$1,8 \cdot 10^{-3}$	113,3	286,9	251,1	267,5	259,0	277
$3 \cdot 10^{-3}$	98,9	214,7	199,5	211,4	204,1	216
$5 \cdot 10^{-3}$	89,3	162,5	160,6	168,9	162,5	—
$1 \cdot 10^{-2}$	81,5	118,1	123,5	—	122,4	—
$2 \cdot 10^{-2}$	76,9	94,4	99,6	101,9	96,3	—
$3,6 \cdot 10^{-2}$	—	—	86,3	87,4	82,0	—
$5 \cdot 10^{-2}$	72,4	78,4	80,8	81,4	76,2	—
$8 \cdot 10^{-2}$	69,5	72,6	74,2	74,4	69,7	74

Tab. 1. Gesamter Streuquerschnitt des H_2O -Moleküls bei $T=150^\circ C$.

RINGO⁹, der Wirkungsquerschnitt für Sauerstoff aus HUGHES und SCHWARTZ¹⁰. Die Interferenzstreuung an den beiden Protonen eines Wassermoleküls kann vernachlässigt werden.

Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in Abb. 1 und Tab. 1 dargestellt. Es zeigt sich, daß die Ausgangsnäherung von VOLKIN (Kurve V_0) infolge der Vernachlässigung der Operatoren A und B gegenüber C [vgl. (28)] keine Beziehung mehr zu den experimentellen Werten erkennen läßt. Nimmt man die erste Korrektur mit [vgl. (31)], so erhält man die Kurve V_1 , die dem Verlauf der Meßwerte näherkommt.

Die in dieser Arbeit vorgeschlagene Ausgangsnäherung $B \neq 0$ ergibt die Kurve N_0 ; mit Berücksichtigung der entsprechenden ersten Korrektur bekommt man die Kurve N_1 , die ohne irgendwelche Anpassungen die Meßwerte im ganzen Bereich gut wiedergibt.

Es erscheint sinnvoll, zur besseren Prüfung der Theorie einen Vergleich mit differentiellen Wirkungsquerschnitten vorzunehmen, sobald solche Werte zur Verfügung stehen.

⁹ M. T. BURG V. G. R. RINGO, Phys. Rev. 84, 1160 [1951].

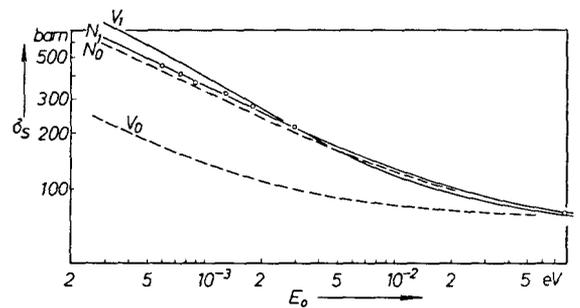


Abb. 1. Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen Rechnungen für den totalen Streuquerschnitt σ_s in barn von Wasserdampf bei $150^\circ C$ mit den Meßwerten von HOFMEYER (Punkte) in Abhängigkeit von der Neutronenenergie E_0 in eV. Die Methode von VOLKIN liefert als Ausgangsnäherung die Kurve V_0 , durch Mitnahme der ersten Korrektur erhält man die Kurve V_1 . Die hier entwickelte Methode gibt als Ausgangsnäherung die Kurve N_0 , bei Berücksichtigung der ersten Korrektur bekommt man die Kurve N_1 .

Mein herzlicher Dank gebührt Herrn Prof. Dr. W. KOFINK und Herrn Dr. K. MEETZ für Anregung und Förderung der Arbeit. Den Herren Prof. Dr. K. WIRTZ und Dr. K. ORT danke ich dafür, daß diese Arbeit im Institut für Neutronenphysik des Kernforschungszentrums Karlsruhe angefertigt werden konnte.

¹⁰ D. J. HUGHES U. R. B. SCHWARTZ, (1958) BNL-325.