

Untersuchung über die Streuung von Neutronen an schwerem Wasser bei kleinen Winkeln

Von W. GISSLER

Institut für Neutronenphysik der Kernforschungsanlage Jülich
(Z. Naturforschg. **19** a, 1422–1424 [1964]; eingeg. am 12. September 1964)

Seit langem ist bekannt, daß Wasser bezüglich seiner Nahordnung eine dem Eis ähnliche Struktur besitzt¹. In den letzten Jahren durchgeführte Untersuchungen der Streuung von Neutronen mit sehr kleinen Energieänderungen ergaben gewisse Hinweise darauf, daß möglicherweise eine Fernordnung derart besteht, daß Wasser aus größeren gegeneinander abgegrenzten Konglomeraten zusammengesetzt ist. SINGWI und SJÖLANDER² nahmen zur Deutung der Breite der quasi-elastischen Linie mit Hilfe eines von FRANK und WEN³ stammenden Wassermodelles an, daß größere Bereiche, in denen die Moleküle vorzugsweise durch O–H–O-Brücken gebunden sind, zwischen freien Molekülen eingelagert sind. Unter der Voraussetzung, daß die Diffusion in Wasser vorwiegend kontinuierlich und nicht durch Sprünge erfolgt, versuchte EGELSTAFF⁴ die quasi-elastische Linienbreite der Neutronenstreuung durch die Annahme zu deuten, daß kugelförmige bezüglich der Rotation und Translation mehr oder weniger freie Molekülkonglomerate vorliegen. Bei diesem Modell sollte man annehmen, daß die Dichte in den Zwischenräumen von jener innerhalb der Konglomerate verschieden ist. Schon vor längerer Zeit wurden ähnliche Vorstellungen diskutiert^{5, 6}.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die Existenz von größeren Molekülkonglomeraten mittels der Messung des differentiellen Wirkungsquerschnitts $d\Sigma(\vartheta)/d\Omega$ von langwelligen Neutronen am schweren Wasser bei kleinen Streuwinkeln nachzuweisen. Sofern der Unterschied der Dichte zwischen den Konglomeraten und den Zwischenräumen hinreichend groß ist, müßte sich die Existenz der Konglomerate in einer verstärkten kohärenten Streuung bei kleinen Winkeln bemerkbar machen. Unterschiede hinsichtlich der Dynamik oder der Nahordnung zwischen den Konglomeraten und den Zwischenräumen prägen sich allerdings in der Kleinwinkelstreuung nicht aus.

Im Rahmen unserer Meßgenauigkeit ergab sich kein Hinweis auf die Existenz von Konglomeraten im besprochenen Sinne.

Modelle

Im folgenden wird der elastisch kohärente Streuquerschnitt für verschiedene Molekülkonglomerat-Modelle

berechnet. Wir nehmen vereinfachend an, daß die Konglomerate als harte und homogen mit Molekülen erfüllte Kugeln betrachtet werden können. Dadurch wird der für kleine Winkel geringe Einfluß der Nahordnung im Streuquerschnitt vernachlässigt. Dies dürfte eine gute Näherung sein, solange $\kappa d \ll 1$ (d = Molekül-Abstand zu den nächsten Nachbarn; κ ist der Betrag des Vektors der Wellenzahländerung bei der Streuung des Neutrons).

(I) Für Kugeln einheitlicher Größe des Volumens v und des Radius R findet man (siehe z. B. GUINIER⁶) für den kohärenten Streuquerschnitt pro Raumwinkel und Volumenelement bei

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} N(\Delta\rho)^2 v^2 \Phi^2(\kappa R) \cdot \frac{1}{1 + 8vN\Phi(2\kappa R)} \quad (1)$$

$\Delta\rho$ ist der Dichteunterschied zwischen den Kugeln und deren Umgebung. σ_{coh} ist der kohärente Streuquerschnitt eines Moleküls, N ist die Zahl der Konglomerate pro Volumeneinheit. Für einen Streuwinkel ϑ gilt $\kappa = 4\pi \sin \vartheta / \lambda$, λ ist die Neutronenwellenlänge. Der Ausdruck

$$(\Delta\rho v)^2 \Phi^2 = (3 \sin[\kappa R] - R \cos[\kappa R])^2 / (\kappa R)^6$$

ist der Strukturfaktor einer einzelnen Kugel. Der zweite Faktor in (1) beschreibt den Einfluß der gegenseitigen Lagenkorrelation.

(II) Liegt ein Gemisch aus Kugeln verschiedener Größen vor, so kann man nach GUINIER⁶ den Einfluß der Lagenkorrelation näherungsweise vernachlässigen. Betrachten wir Kugeln mit den Radien R_1, R_2, \dots, R_i , welche mit den Konzentrationen N_1, N_2, \dots, N_i vorhanden sind, so wird der kohärente Streuquerschnitt

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} (\Delta\rho)^2 \sum_i N_i v_i^2 \Phi^2(\kappa R_i) \quad (2)$$

Es wurde jeweils unter der Annahme sehr dichter Packung $N \cong (1/v)$ bzw. $\sum N_i v_i = 1$ gesetzt⁷.

Wir berechneten den Streuquerschnitt nach (1) für einen Kugelradius von 20 Å (Abb. 1, Kurve a) und nach (2) für eine dreiecksförmige Häufigkeitsverteilung von Kugeln der Radien 5, 10, 15, 20, 25, 30 und 35 Å (Abb. 1, Kurve b).

EGELSTAFF⁴ fand mit Hilfe der EYRINGSchen Formel unter der Annahme, daß die kontinuierliche Diffusion bei Wasser dominiert, für den Radius der Konglomerate den Wert $R = 21$ Å. Für $\Delta\rho$ setzten wir im Grenzfall mit leeren Zwischenräumen die Moleküldichte des schweren Wassers von $3.3 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ein. Der Absolutbetrag des Streuquerschnitts für ein Modell, dessen

Wasserstoff-Brücken gebundene Agglomerate, bestehend aus etwa 200 Molekülen, in einer Umgebung von (nahezu ungebundenem) H_2O -Molekülen angeordnet sind.

⁶ A. GUINIER u. G. FOURNET, Small Angle Scattering of X-Rays, John Wiley, Inc., New York 1955.

⁷ Dies bedeutet im Falle eines Modells, bei dem die Zwischenräume mit freien Molekülen ausgefüllt sind, daß die Anzahl der freien Moleküle klein gegen die Anzahl der gebundenen Moleküle ist.

¹ J. MORGAN u. B. E. WARREN, J. Chem. Phys. **6**, 666 [1938].

² K. S. SINGWI u. A. SJÖLANDER, Phys. Rev. **119**, 863 [1960].

³ H. S. FRANK u. W.-Y. WEN, Disc. Faraday Soc. **24**, 133 [1937].

⁴ P. A. EGELSTAFF, Advances in Physics **11**, 203 [1962].

⁵ N. E. DORSEY, Properties of Ordinary Water Substances, Reinhold Publ. Comp., New York 1957.

Nachtrag bei der Korrektur: J. PELAH u. J. IMOY (IA-875 [1963]) schlugen ein Modell vor, bei dem durch



Zwischenräume mit freien Molekülen ausgefüllt sind (FRANK-WEN-Modell), kann nicht berechnet werden, da hier der Dichteunterschied nicht bekannt ist (vgl. die diesbezüglichen Bemerkungen von NÉMETHY und SCHERAGA⁸).

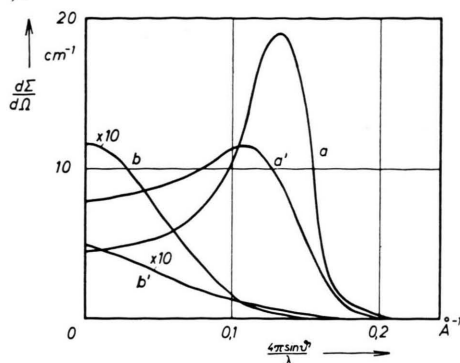


Abb. 1. Berechneter elastisch-kohärenter Streuquerschnitt für Kugeln von einheitlichem Radius (20 Å, Kurve a) und für Kugeln unterschiedlicher Größe mit einer dreiecksförmigen Häufigkeitsverteilung um einen mittleren Radius von 20 Å (Kurve b). ϑ ist der Streuwinkel. — Die Kurven a' und b' stellen den mit der für unsere experimentelle Anordnung charakteristischen Auflösungsfunktion gefalteten Streuquerschnitt der Kurve a bzw. der Kurve b dar. ϑ ist in diesem Fall der durch die Orientierung des Kollimators gegebene nominelle Streuwinkel. λ = Neutronenwellenlänge.

Durchführung des Versuchs

Zur Messung der Neutronenstreuung am schweren Wasser diente ein am Reaktor BRI in Mol/Beigien installiertes Neutronendiffraktometer. Die Wellenlänge der einfallenden Neutronen betrug 1,61 Å. Die Winkeldivergenz des einfallenden Neutronenbündels war ca. 30'. Der Sollerkollimator vor dem Zählrohr ließ in der horizontalen Einfallsebene eine Winkeldivergenz von ebenfalls 30' zu. In der vertikalen Einfallsebene wurden die gestreuten Neutronen nur durch das Zählrohr begrenzt. Das Fehlen der Kollimation in dieser Ebene bewirkt bei kleinen Winkeln einen so großen Auflösungsfehler, daß der Verlauf eines Streuquerschnittes, der eine schnell veränderliche Funktion des Winkels ist, dadurch erheblich verzerrt wird. Um einen Vergleich der berechneten Streuquerschnitte mit dem experimentell ermittelten Streuquerschnitt zu ermöglichen, wurden die Kurven a und b der Abb. 1 mit der für unser Experiment charakteristischen Auflösungsfunktion gefaltet⁹ (Kurven a' und b' der Abb. 1).

Das auf 99,8 Mol-Proz. angereicherte schwere Wasser war in einer 6,5 mm dicken Aluminium-Streuküvette

enthalten. Die Streuintensität ergab sich aus der gemessenen Intensität mit und ohne Probe.

Mit Vanadium, das nur inkohärent streut und dessen gebundener (elastischer) Streuquerschnitt genau bekannt ist¹⁰, wurde der Neutronenzähler geeicht. Der dabei zusätzlich auftretende inelastische Streuteil des Vanadiums wurde durch Anwendung eines von SJÖLANDER¹¹ angegebenen Ausdrucks für eine DEBYE-Temperatur¹² von 338 °K zu 27% der elastischen Streuung abgeschätzt.

Meßergebnisse und Diskussion

Der gemessene Streuquerschnitt des schweren Wassers setzt sich aus dem hier allein interessierenden kohärenten und aus einem spininkohärenten (elastischen und unelastischen) Anteil zusammen. Letzterer wurde abgeschätzt, indem das Verhältnis des experimentell bekannten Streuquerschnittes von leichtem Wasser bei kleinen Winkeln^{13, 14} zum gebundenen Streuquerschnitt des Protons übertragen wurde auf den inkohärenten Anteil des schweren Wassers, dessen gebundener Streuquerschnitt ebenfalls gut bekannt ist¹⁵. Bei dem kohärenten Anteil bewirken die unvermeidlichen Energieänderungen bei der Streuung, daß (im Gegensatz zur RÖNTGEN-Beugung) einem gegebenen Streuwinkel ein ganzer Bereich von Wellenzahländerungen λ entspricht. Dies wirkt sich bei der Messung der Streugesetze (1) oder (2) so ähnlich wie eine schlechte apparative Auflösung aus.

Der berechnete und bezüglich des experimentellen Auflösungsfehlers korrigierte Streuquerschnitt zeigt mit dem experimentell ermittelten keine Übereinstimmung. Der erwartete steile Abfall in dem experimentell noch

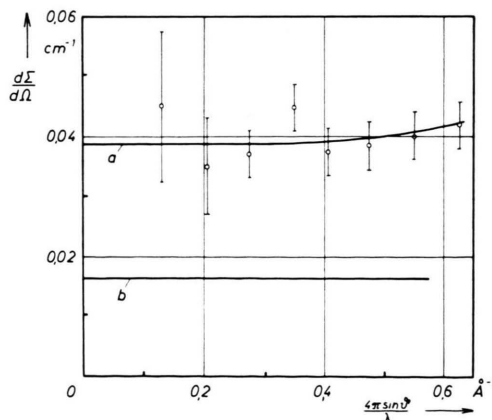


Abb. 2. Experimentell ermittelter Streuquerschnitt (Kurve a) und abgeschätzter inkohärenter Streuquerschnitt (Kurve b).

⁸ G. NÉMETHY u. H. A. SCHERAGA, J. Chem. Phys. **36**, 3382 [1962].

⁹ Die Faltung wurde dankenswerterweise mittels eines Rechenmaschinenprogrammes von Herrn Dr. G. MAIER durchgeführt.

¹⁰ D. J. HUGHES u. R. B. SCHWARTZ, Neutron Cross-sections, BNL-325, USA Energy Comm. 1955.

¹¹ A. SJÖLANDER, Ark. Fysik **14**, 315 [1958].

¹² R. HAAS, W. CLEY, K. H. KREBS u. R. RUBIN, Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids, Wien 1961.

¹³ Leichtes Wasser streut praktisch nur inkohärent.

¹⁴ T. SPRINGER, CH. HOFMEYER, S. KORNBICHLER u. H. D. LEMMEL, KFA-Reports, JÜL-160-NP [1964].

¹⁵ W. GISSLER, Z. Krist. **118**, 149 [1963].

erfaßten Bereich von $\kappa = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ bis $\kappa = 0,25 \text{ \AA}^{-1}$ ist nicht zu beobachten. Eine Messung der Breite des direkten Neutronenstrahls mit und ohne Probe ergab gleichfalls keinen Hinweis dafür, daß für $\kappa < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ eine Kleinwinkelstreuung in der erwarteten Größe vorliegt.

Ferner kann aus dem Meßergebnis geschlossen werden, wie groß der Dichteunterschied sein müßte, damit der resultierende Streuquerschnitt für sehr kleine Winkel an Hand unserer Meßkurve gerade noch zu beobachten wäre. Wir finden für Kugeln einheitlicher Größe $\Delta\rho/\rho > 2\%$ und für Kugeln unterschiedlicher Größen (Fall II) $\Delta\rho/\rho > 5\%$.

Der auf $\vartheta = 0$ extrapolierte experimentell ermittelte kohärente Streuquerschnitt von etwa $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ ist etwa 10-mal größer als der mit der Beziehung

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\vartheta \rightarrow 0} = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} N^2 \beta K T \quad (3)$$

errechnete ⁶ (β isotherme Kompressibilität). Das Resultat ist natürlich im Hinblick auf die Abschätzung des

inkohärenten Streuanteils und des Einflusses der Energieänderungen bei der Streuung (s. o.) etwas unsicher; es ist jedoch nicht leicht zu verstehen, daß diese Fehler so groß sein sollten. Andererseits beruht die Ableitung der Formel (3) auf verschiedenen vereinfachenden Annahmen und gilt nur für homogene Einkomponentensysteme ohne Orientierungskorrelation.

Eine Weiterverfolgung dieses letzten Punktes wäre von Interesse. Dabei wären besser RÖNTGEN-Strahlen als Neutronen zu verwenden, weil dann die genannten Schwierigkeiten (Inkohärenz, Unelastizität) entfallen. Demgegenüber dürfte die Absolutangabe des Streuquerschnittes bei RÖNTGEN-Strahlen schwieriger als bei Neutronen sein.

Herrn Dr. T. SPRINGER verdanke ich die Anregung zu dieser Arbeit. Ihm und Herrn Dr. H. H. STILLER danke ich für wertvolle Diskussionen. Für die im Reaktorzentrum Mol/Belgien gewährte Gastfreundschaft bin ich zu besonderem Dank verpflichtet.

Zur Protonenrelaxation des Benzols

Von K.-H. WEISS

Physikalisches Institut der Universität Leipzig

(Z. Naturforschg. **19 a**, 1424—1425 [1964]; eingeg. am 3. September 1964)

Die longitudinale Relaxationszeit T_1 und die transversale Relaxationszeit T_2 der Protonen des Benzols wurden schon mehrmals bei Zimmertemperatur gemessen¹. Auch die Temperaturabhängigkeit von T_1 wurde im Temperaturbereich von 0–100 °C untersucht².

Trotz der teilweise sehr widersprüchlichen Resultate (vgl. die Zusammenstellung in ¹) scheint aber ein Unterschied zwischen T_1 und T_2 gesichert zu sein, der im Gegensatz zu den bisherigen Vorstellungen über den Relaxationsmechanismus in reinen Flüssigkeiten steht³. Als mögliche Ursachen für diese Diskrepanz könnte man zunächst die Strahlungsdämpfung, eine skalare Wechselwirkung (z. B. mit den Deuteronen infolge der natürlichen Isotopenzusammensetzung) und die Wandrelaxation in Erwägung ziehen.

Um den Einfluß der Strahlungsdämpfung, der bei den Spin-Echo-Methoden ohnehin nur in höherer Ordnung wirksam werden könnte³, sicher auszuschließen, haben wir die transversale Relaxationszeit bei verschiedenen Güten des die Probe enthaltenden Schwingungskreises (Einspulenordnung) gemessen. Trotz einer Verringerung der Kreisgüte auf ein Drittel ihres Maximalwertes ($Q_{\text{max}} = 40$) blieben aber die gemessenen T_2 -Werte innerhalb der Fehlergrenzen (hier 5%) konstant, so daß die Strahlungsdämpfung als Erklärung für den Unterschied zwischen T_1 und T_2 ausscheidet.

Auch eine skalare Wechselwirkung mit den Deuteronen kann nicht die Ursache sein; denn aus Messungen an einfach deuteriertem Benzol bei Zimmertemperatur (vgl. Abb. 1) fanden wir für das $T_1 : T_2$ -Verhältnis $1,2 \pm 0,1$ statt $1,5 \pm 0,2$ für undeutertes Benzol. Die Vergrößerung der Relaxationszeiten selbst ist auf die geringere Dipol-Dipol-Wechselwirkung infolge des fehlenden Protons im Benzolmolekül zurückzuführen.

Da auch die Wandrelaxation bei unseren Messungen keinen entscheidenden Beitrag zu den Relaxationsraten liefern kann (s. u.), müssen wir einen bisher noch unbekannten Wechselwirkungsmechanismus annehmen. Um den experimentellen Befund zu sichern und möglichst Hinweise auf die Art dieses Mechanismus zu erhalten, wurden T_1 - und T_2 -Messungen an reinem Benzol zwischen 20 und 200 °C ausgeführt. Die zur Messung verwendeten Proben wurden durch mehrfaches Einfrieren und Abpumpen und anschließende Vakuumdestillation sorgfältig entgast. Die T_2 -Werte haben wir mit der durch MEIBOOM und GILL⁴ modifizierten $\pi/2, \pi, \pi, \pi \dots$ -Impulsgruppe nach CARR-PURCELL⁵ und die T_1 -Werte mit jeweils zwei $\pi/2, \pi, \pi, \pi \dots$ -Impulsgruppen gemessen, wobei die erste Gruppe die Probe sättigte und die zweite Gruppe nach der Zeit t die Magnetisierung $M_z(t)$ nachwies. Die Meßresultate sind in der Abb. 1 zusammengestellt.

Die transversale Relaxationszeit hat unterhalb 100 °C ein Maximum, während die longitudinale Relaxationszeit nahezu linear mit der Temperatur ansteigt. Auffällig ist das starke Anwachsen des $T_1 : T_2$ -Verhältnisses mit der Temperatur. Auch ein angenommener Selbstdiffusionseinfluß auf die T_2 -Messungen⁶ liefert keinen qualitativ anderen Verlauf von T_2 . Als obere

¹ J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforschg. **17 a**, 405 [1962]; dort auch weitere Literatur.

² J. S. Blicharski, Acta Phys. Polon. **22**, 521 [1962].

³ A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961.

⁴ S. MEIBOOM u. D. GILL, Rev. Sci. Instrum. **29**, 688 [1958].

⁵ H. Y. CARR u. E. M. PURCELL, Phys. Rev. **94**, 630 [1954].

⁶ H. C. TORREY, Phys. Rev. **104**, 563 [1956].