

In dieser Arbeit wurde der Wendel-Beschleuniger nur als Protonen-Beschleuniger diskutiert. Da sich bei geeignet dimensionierten Wendeln auch bei kleinen Phasengeschwindigkeiten recht hohe Werte für die Parallelimpedanz — ca. $50 \text{ M}\Omega/\text{m}$ — erzielen lassen, eignet sich diese Struktur bei einem ähnlichen Aufbau wie dem hier beschriebenen aber auch zur Beschleunigung von schweren Ionen. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß es aussichtsreich erscheint, supraleitende Wendel-Beschleuniger näher zu unter-

suchen, da die geometrische Struktur der Wendel (kleiner Tankdurchmesser, einfache Kühlmöglichkeit des Wendelrohres) hierfür besonders günstig sein dürfte.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung für die finanzielle Unterstützung, sowie Fräulein H. ENDRES für ihre Hilfe bei der Herstellung von Rechenprogrammen und für die sorgfältige Ausführung der Zeichnungen.

Zur Frage der Bestimmung des Frequenzspektrums in festen Körpern durch die unelastische Streuung von kalten Neutronen

W. KLEY

(Z. Naturforsch. 21 a, 1770—1786 [1966] ; eingegangen am 5. Juni 1966)

Abteilung für Experimentelle Neutronenphysik
Department für Reaktorphysik Euratom C.C.R.-Ispra

Herrn Professor Dr. W. GENTNER zum 60. Geburtstag gewidmet

The various possibilities are examined how to measure the frequency distribution of solids by the inelastic scattering of thermal and subthermal neutrons. Particular attention is drawn on measuring-techniques that allow the determination of the frequency distribution even if the scattering cross section of the target material is not totally incoherent but a mixture of a coherent and an incoherent component. It is shown how the frequency distribution of solids can be measured even if the cross section is totally coherent by the use of a doping technique. Atoms as H and V, that have an almost entirely incoherent scattering cross section, are used as impurities in the solid of interest, serving as a probe of the host lattice vibrations. By studying the difference of the two independent inelastic scattering experiments, one with the pure, the other with the impure solid, it is possible to derive the frequency distribution function of the host lattice itself. Examples are given for Vanadium and Niobium. In addition, evidence is given how the best experimental conditions are selected for this type of inelastic neutron scattering experiments.

Die Zahl der Eigenschwingungszustände in einem festen Körper ist, in der harmonischen Näherung, bekannterweise $3N$, wenn N die Zahl der Atome im Kristall ist. Für sehr viele Anwendungsbereiche ist es nicht nötig, mit diskreten Frequenzen zu rechnen. Man nimmt deshalb eine quasi-kontinuierliche Beschreibung der diskreten Frequenzverteilung zu Hilfe. Da die Dichte der Eigenzustände sehr groß ist, kann dieses Verfahren mit beliebiger Genauigkeit angewandt werden. Man definiert normalerweise $g(\omega)d\omega$ als den Bruchteil der Frequenzen in dem Intervall $(\omega, \omega + d\omega)$ mit der Normalisierungsbedingung:

$$\int_0^{\omega_{\max}} g(\omega) d\omega = 1.$$

Das Frequenzspektrum $g(\omega)$ ist für das Verständnis von thermodynamischen Eigenschaften von großer Bedeutung, da die thermodynamischen Funktionen

wie Freie Energie, Innere Energie, Spezifische Wärme und Entropie als Mittelwerte über das Frequenzspektrum dargestellt werden können. Phänomene der Infrarot-Absorption, der Supraleitfähigkeit und der Phasenübergänge sind sehr eng mit dem Frequenzspektrum verknüpft. Aus diesen Gründen wurden vor allem in den letzten zehn Jahren große theoretische und experimentelle Anstrengungen gemacht, um das Frequenzspektrum möglichst genau zu bestimmen. Eine vollständige Diskussion über die verschiedenen Methoden und Näherungsverfahren zur Berechnung von $g(\omega)$ findet man bei MARADUDIN, MONTROLL und WEISS¹. Die einfachste Methode besteht darin, daß man die dynamische Matrix für eine große Zahl gleichmäßig verteilter Punkte in dem

¹ A. H. MARADUDIN, E. W. MONTROLL u. G. H. WEISS, Solid State Physics, Supp. 3. Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation, Academic Press, New York and London 1963.



nicht reduzierbaren Teil der ersten BRILLONINSCHEN Zone löst. Dieses Verfahren kann praktisch nur bei Benützung einer Rechenmaschine angewendet werden. Trotzdem ist diese Methode sehr langsam, da eine große Zahl von Lösungen für das Frequenzspektrum berechnet werden müssen, die dann in einem normalisierten Histogramm zusammengefaßt werden. Die Schnelligkeit dieses Verfahrens wurde kürzlich von GILAT und DOLLING² durch ein Extrapolationsverfahren wesentlich erhöht und damit große Genauigkeit für das Histogramm erzielt. Mit diesem Extrapolationsverfahren können nun auch die Singularitäten, von VAN HOVE³ zum erstenmal eingehendst diskutiert, im Frequenzspektrum sichtbar gemacht werden. Jedoch auch für dieses elegante Rechenverfahren müssen die Kraftkonstanten, die Eingangsdaten für die Dynamische Matrix, bereits bekannt sein. Um einen Satz von Kraftkonstanten zu erhalten, können die Dispersionskurven, die entweder mit der diffusen RÖNTGEN-Streuung oder der unelastischen Streuung von thermischen Neutronen gemessen werden, mit der BORN-VON-KÁRMÁN-Theorie analysiert werden. Jedoch ist es sehr zweifelhaft, inwieweit die BORN-VON-KÁRMÁN-Theorie die Frequenzen in den Nicht-Symmetrie-Richtungen richtig vorhersagen kann. Woods und Mitarbeiter haben nach diesem Verfahren z. B. das Frequenzspektrum von Nb und Ta berechnet. Ohne ein Gittermodell, das immer mit gewissen Approximationen behaftet ist, kann daher das Frequenzspektrum aus den Dispersionskurven nicht direkt hergeleitet werden. Es ist deshalb besonders wichtig, daß das Frequenzspektrum aus direkten Messungen erhalten werden kann.

Das DEBYE-Spektrum, die erste und für viele Jahrzehnte die wichtigste Näherung an das Frequenzspektrum eines festen Körpers, hat seinen lang anhaltenden Erfolg deshalb erzielt, weil das DEBYE-Spektrum für die tiefliegenden Frequenzen etwa denselben Verlauf annimmt wie die Spektren der diskreten Modelle. Es wurde vor allem zur Berechnung der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen verwendet. Die spezifische Wärme in DEBYESCHER Näherung

$$C_v = q N k \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{x_m} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2}, \quad x_m = \frac{\hbar \omega_m}{k T} = \frac{\Theta_D}{T} \quad (1)$$

wurde dazu benutzt, um DEBYE-Temperaturen Θ_D für feste Körper zu erhalten. Dabei zeigte sich, daß Θ_D temperaturabhängig ist, was man zunächst auf Grund der DEBYESCHEN Theorie nicht erwarten würde. BLACKMAN⁵ hat darauf hingewiesen, daß die Temperaturabhängigkeit $\Theta_D(T)$ geradezu ein Maß für die Ungenauigkeit der DEBYESCHEN Näherung bei tiefen Temperaturen ist. Dies ist ein anderer wichtiger Grund, um unabhängige, möglichst direkte Methoden zu entwickeln, um das Frequenzspektrum in festen Körpern zu messen.

Im folgenden werden die verschiedenen Meßverfahren zur Bestimmung des Frequenzspektrums mit der unelastischen Streuung von thermischen und subthermischen Neutronen und deren Anwendungsbereich diskutiert. Dabei wird vor allem auf die Möglichkeit der unelastischen Streuung von kalten Neutronen an Fremdatomen in Wirtsgittern näher eingegangen. Bei dieser neuen Methode werden die Fremdatome mit kohärentem oder inkohärentem Streuquerschnitt als „Proben“ für die Eigenschwingungszustände der Wirtsgitteratome benützt. Hierzu eignen sich natürlich ganz besonders die Atome mit großem inkohärentem Streuquerschnitt, wie Vanadium und Wasserstoff.

Experimentelle Methoden zur Bestimmung des Frequenzspektrums

1. Die theoretischen Grundlagen für die Neutronenstreuung

Verglichen mit RÖNTGEN-Strahlen haben die thermischen und subthermischen Neutronen etwa die gleiche Wellenlänge, sie unterscheiden sich jedoch um Größenordnungen in der Energie. Die Energie der thermischen Neutronen ($\approx 10^{-2}$ eV) ist vergleichbar mit den Energien der Eigenschwingungszustände in festen Körpern. Durch die Absorption oder Emission eines Phonons kann das Neutron bei der Streuung ganz erheblich seine Energie und seinen Impuls ändern. Dadurch ist es möglich, Dispersions-Eigenschaften der durchstrahlten Substanz zu untersuchen. Da die Neutronenwellenlänge groß genug ist, um an mehreren Streuzentren gebeugt zu werden, entstehen in den gestreuten Neutronenwellen

² G. GILAT u. G. DOLLING, Phys. Rev. Lett. **8**, (Nr. 5), 304 [1964].

³ L. VAN HOVE, Phys. Rev. **89**, 1189 [1953].

⁴ A. D. B. WOODS, Phys. Rev. **136**, (No. 3 A) A 781 [1964].

⁵ M. BLACKMAN, Proc. Roy. Soc. London A **148**, 365, 384 [1934]; A **149**, 117 [1935]; A **159**, 416 [1937]. — Proc. Roy. Soc. London Ser. A **236**, 103 [1936]. — Proc. Cambridge Phil. Soc. **33**, 94 [1937].

die typischen Interferenzfiguren. Die Interferenz ist am größten, wenn die Targetkerne keinen Spin und keine Isotope haben. Wenn die Targetkerne Spin haben und viele Isotope ungeordnet im Target verteilt sind, dann wird die Streuung mehr und mehr unabhängig von den einzelnen Streuzentren, sie wird „inkohärent“.

Bei der kohärenten Streuung von Neutronen ist der Streuprozess durch den Energie- und Impulserhaltungssatz bestimmt:

$$\frac{1}{2} m v_i^2 - \frac{1}{2} m v_f^2 = \frac{\hbar}{2m} (k_i^2 - k_f^2) = E_i - E_f = \varepsilon = \hbar \omega_j(\mathbf{q}), \quad (2)$$

$$m \mathbf{v}_i - m \mathbf{v}_f = \hbar (\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) = \hbar \mathbf{K} = \hbar (2 \boldsymbol{\tau} + \mathbf{q}), \quad (3)$$

$$\mathbf{K} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f, \quad \varepsilon = E_i - E_f,$$

wo \mathbf{k}_i , \mathbf{k}_f und \mathbf{v}_i , \mathbf{v}_f die Wellen und Geschwindigkeitsvektoren der ein- und auslaufenden Neutronen bezeichnet. $\varepsilon = \hbar \omega_j$ bezeichnet die Energieübertragung, ist ein Vektor des reziproken Gitters, \mathbf{q} ist der Wellenvektor des absorbierten Phonons und \mathbf{K} beschreibt den Impulsübergang. Die linke Seite der Gleichungen beschreibt die Teilcheneigenschaften und die rechte die Wellennatur des Neutrons. Berücksichtigt man, daß

$$\omega_j(\mathbf{q} + 2 \pi \boldsymbol{\tau}) = \omega_j(\mathbf{q}), \quad (4)$$

und damit können Gln. (2) und (3) zusammengezogen werden:

$$k_i^2 - k_f^2 = \frac{2m}{\hbar} \omega_j(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i). \quad (5)$$

Mit dieser einfachen Beziehung können prinzipiell Dispersionskurven gemessen werden. Zur Bestimmung der Polarisation j der einzelnen Phononen müssen jedoch noch zusätzlich die Intensitäten entlang der Streuoberfläche bestimmt werden. Sie ist für konstante Werte von k_i durch Gl. (5) vorgegeben.

Sowohl in der kohärenten als auch bei der inkohärenten Streuung hängt die Intensität von den Schwingungszuständen und Bewegungsvorgängen der Targetatome ab. In einer grundlegenden Arbeit hat VAN HOVE⁶ gezeigt, wie der Wirkungsquerschnitt durch eine verallgemeinerte Paar-Korrelationsfunktion $G(\mathbf{r}, t)$ dargestellt werden kann. \mathbf{r} ist ein Ortsvektor und t ist die Zeitkoordinate. Der Wirkungsquerschnitt wird in erster BORNscher Näherung mit der Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Neutron und Streukern durch das FERMI-Pseudopotential

abgeleitet. Er hängt im wesentlichen von zwei Faktoren ab, einer, der das Neutron und einer, der nur die Struktur und Dynamik des Streusystems beschreibt. Der zweifache differentielle Streuquerschnitt ist gegeben durch:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{d^2\sigma_{\text{koh}}}{d\Omega d\varepsilon} + \frac{d^2\sigma_{\text{ink}}}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{\sigma_B}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} S(\mathbf{K}, \omega), \quad (6)$$

$$S(\mathbf{K}, \omega) = \frac{N}{2\pi\hbar} \int \exp[i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] G(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt, \quad (7)$$

$S(\mathbf{K}, \omega)$ wird allgemein als Streugesetz bezeichnet.

Die Funktion $G(\mathbf{r}, t)$ kann nach VAN HOVE⁶ in eine Eigen- und eine Paar-Korrelation aufgespalten werden: G_s und G_d . G_s beschreibt die Korrelation zwischen den Orten ein und denselben Teilchens zu verschiedenen Zeiten, und G_d beschreibt die Paar-Korrelation von verschiedenen Teilchen zu verschiedenen Zeiten. Für Systeme mit identischen Teilchen und Spin erhält man:

$$\frac{d^2\sigma_{\text{koh}}}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{\langle a \rangle_M^2 N}{2\pi\hbar} \frac{k_f}{k_i} \int \exp[i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] G(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt, \quad (8)$$

$$\frac{d^2\sigma_{\text{ink}}}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{\langle a^2 \rangle_M - \langle a \rangle_M^2}{2\pi\hbar} \frac{k_f}{k_i} \int \exp[i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] G_s(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt, \quad (9)$$

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\hbar}{N} \sum_{i,j} \int d\mathbf{K} \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \quad (10)$$

$$\langle \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i(0)) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j(t)) \rangle_T$$

$$\text{mit } \mathbf{r}_j(t) = \exp(iHt/\hbar) \mathbf{r}_j(0) \exp(-iHt/\hbar). \quad (11)$$

Der Ortsoperator $\mathbf{r}_j(t)$ repräsentiert die Ortsvektoren der N -Teilchen in dem Streusystem. $\langle a \rangle_M$ bezeichnet den Mittelwert über die Spinzustände der Target-Teilchen. Die kohärente und inkohärente Streulänge sind definiert durch:

$$a_{\text{koh}}^2 = \langle a \rangle_M^2, \quad a_{\text{ink}}^2 = \langle a^2 \rangle_M - \langle a \rangle_M^2. \quad (12)$$

Für ein System von gekoppelten harmonischen Oszillatoren wurde von ZEMACH und GLAUBER⁷ eine für viele experimentelle Probleme sehr übersichtliche Darstellung des Wirkungsquerschnittes gegeben. Diese Darstellung wählen wir auch als Ausgangspunkt für die Diskussion der Eigenschwingungszustände der Fremdatome in Wirtsgittern. Für die gekoppelten Oszillatoren wird ein Koordinatensystem gewählt, wo \mathbf{b}_ν die Gleichgewichtslage und $\mathbf{U}_\nu(t)$ die Auslenkung von der Gleichgewichtslage des ν -ten Teil-

⁶ L. VAN HOVE, Phys. Rev. **95**, 249 [1954].

⁷ A. C. ZEMACH u. R. I. GLAUBER, Phys. Rev. **101**, 118 [1956].

chens beschreibt, so daß der Ortsvektor durch

$$\mathbf{r}_\nu(t) = \mathbf{b}_\nu + \mathbf{U}_\nu(t) \quad (13)$$

gegeben ist. Der zweifach differentielle Querschnitt für das gekoppelte System lautet in der allgemeinen Form:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{1}{2\pi} \frac{k_f}{k_i} \sum_{\nu} a_\nu a_{\nu'} \int \exp(-i\varepsilon t) \langle \psi_i | \exp[i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_\nu(t)] \exp[i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_\nu(0)] | \psi_i \rangle dt. \quad (14)$$

Das Symbol $\langle \dots \rangle_T$ bedeutet, daß der Erwartungswert $\langle \dots \rangle$ für die thermische Besetzung der Anfangszustände ψ_i berechnet wird. Da in der harmonischen Approximation die Eigenschwingungszustände unabhängig voneinander sind, können die Schwingungen des ν -ten Oszillators in Normalkoordinaten des Systems entwickelt werden:

$$\mathbf{U}_\nu(t) = \sum_{\lambda=1}^{3N} C_\nu^{(\lambda)} q_\lambda(t), \quad (15)$$

$$q_\lambda(t) = \frac{i}{\sqrt{2}\omega_\lambda} [a \exp(-i\omega_\lambda t) - a^+ \exp(i\omega_\lambda t)],$$

wo a , a^+ die zeitunabhängigen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren sind. Die Amplituden sind für jedes Teilchen und für jede Eigenschwingung mit $C_\nu^{(\lambda)}$ bezeichnet.

Die Operatoren a und a^+ gehorchen folgenden Vertauschungsregeln:

$$[a, a] = [a^+, a^+] = 0, \quad [a, a^+] = 1. \quad (16)$$

Damit können die Exponentialfunktionen von $\mathbf{U}_\nu(t)$ in Produkte zerlegt werden:

$$\exp[i\mathbf{K} \cdot \mathbf{U}_\nu(t)] = \prod_{\lambda} \exp[i\mathbf{K} \cdot C_\nu^{(\lambda)} q_\lambda(t)], \quad (17)$$

und der Wirkungsquerschnitt kann in folgender Form erhalten werden:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{k_f}{2\pi k_i} \sum_{\nu, \nu'} a_\nu a_{\nu'} \int \exp(-i\varepsilon t) \exp[i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{b}_\nu - \mathbf{b}_{\nu'})] \prod_{\lambda} \langle \chi_{\nu\nu'}^{(\lambda)} \rangle_T dt \quad (18)$$

mit

$$\begin{aligned} \langle \chi_{\nu\nu'}^{(\lambda)} \rangle_T &= \exp \left\{ - \left[(\mathbf{K} \cdot C_\nu^{(\lambda)})^2 + (\mathbf{K} \cdot C_{\nu'}^{(\lambda)})^2 \right] \frac{\coth \omega_\lambda / 2T}{4\omega_\lambda} \right\} \\ &\cdot \sum_{n_\lambda=-\infty}^{\infty} \exp(i n_\lambda \omega_\lambda t) \\ &\cdot \exp(-i n_\lambda \omega_\lambda / 2T) I_{n_\lambda} \left(\frac{(\mathbf{K} C_\nu^{(\lambda)}) (\mathbf{K} C_{\nu'}^{(\lambda)})}{2\omega_\lambda \sinh \omega_\lambda / 2T} \right). \end{aligned}$$

⁸ ALF. SJÖLANDER, Ark. Fys. **14**, (Nr. 21) 315 [1958].

⁹ A. T. STEWART u. B. N. BROCKHOUSE, Rev. Mod. Phys. **30**, (No. 1) 250 [1958].

¹⁰ C. M. EISENHAUER, I. PELAH, D. J. HUGHES u. H. PALEVSKY, Phys. Rev. **109**, (Nr. 4) 1046 [1958].

¹¹ R. HAAS, W. KLEY, K. H. KREBS u. R. RUBIN, Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids **2**, 145 [1963]. I.A.E.A., Wien.

¹² M. G. ZEMLYANOV, YU. M. KAGAN, N. A. TEHERNOPOLEKOV u.

2. Das direkte Meßverfahren

2.1. Messungen des Frequenzspektrums bei inkohärentem Wirkungsquerschnitt

Eine direkte experimentelle Bestimmung des Frequenzspektrums ist nur im Falle der „ein-Phonon“-inkohärenten Streuung von thermischen Neutronen möglich, und dies nur exakt für Kristalle mit kubischer Symmetrie. Eine eingehende Diskussion dieses Problems findet man in der ausführlichen Arbeit von SJÖLANDER⁸. Nach SJÖLANDER kann der inkohärente, multiphonon Streuquerschnitt für thermische Neutronen – ein Spezialfall, der im wesentlichen bereits durch Gl. (18) beschrieben ist – auf folgende Form gebracht werden:

$$\frac{d^2\sigma_{\text{ink}}}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{\sigma_{\text{ink}}}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} e^{-2W} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2W)^n}{n!} G_n(\omega - \omega'), \quad (19)$$

wo

$$G_0(\omega) = \delta(\omega), \quad G_1(\omega) = h(\omega), \\ G_{n+1}(\omega) = \int h(\omega - \omega') G_n(\omega') d\omega'$$

und

$$h(\omega) = \frac{\hbar K^2}{4M W} \frac{g(\omega)}{\omega} \frac{\coth(\omega \hbar / 2 k_B T - 1)}{2}.$$

Da jedoch nur wenige Elemente einen ausreichend großen inkohärenten Wirkungsquerschnitt haben, konnte bei den zur Zeit zur Verfügung stehenden Strahlintensitäten nur das Frequenzspektrum von Vanadium und stark wasserstoffhaltigen Substanzen gemessen werden. Um die genaue Bestimmung des Frequenzspektrums in Vanadium haben sich mehrere Gruppen bemüht⁹⁻¹³. Abb. 1 und 2 zeigen die Ergebnisse von HAAS et al.¹¹. Im Vergleich zu früheren Arbeiten konnten wir zum erstenmal die Existenz eines dritten Peaks bei 8 meV nachweisen. Inzwischen haben Messungen von GLÄSER¹⁴, CARPENTER et al.¹⁵ und EGELSTAFF¹⁶ dieses Resultat bestätigt. Bei allen Experimenten war das Auflösungsvermögen nicht ausreichend, um die genaue Position der Singularitäten im Spektrum zu bestimmen. In der neuesten Arbeit¹⁵ war es immerhin möglich, vier Peaks auf-

A. G. TCHESERIN, Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids **2**, 125 [1963], I.A.E.A., Wien.

¹³ K. C. TURBERFIELD u. P. A. EGELSTAFF, Phys. Rev. **127**, 1017 [1962].

¹⁴ W. GLÄSER, F. CARVALHO u. G. EHRET, Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids **1**, 99 [1965], I.A.E.A., Wien.

¹⁵ I. M. CARPENTER u. D. H. VINCENT, Bulletin of the American Physical Society, 1965 Summer Meeting at New York, S. 616.

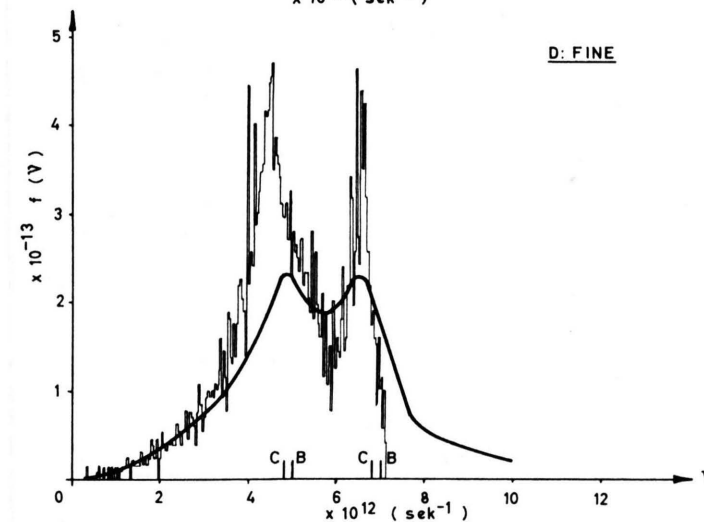
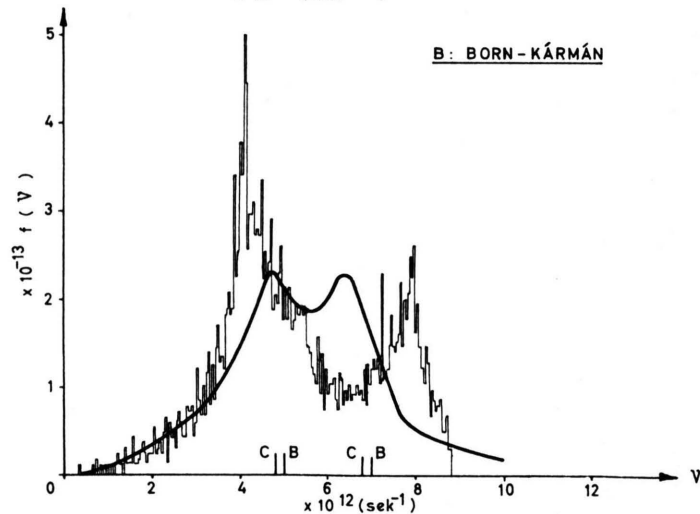
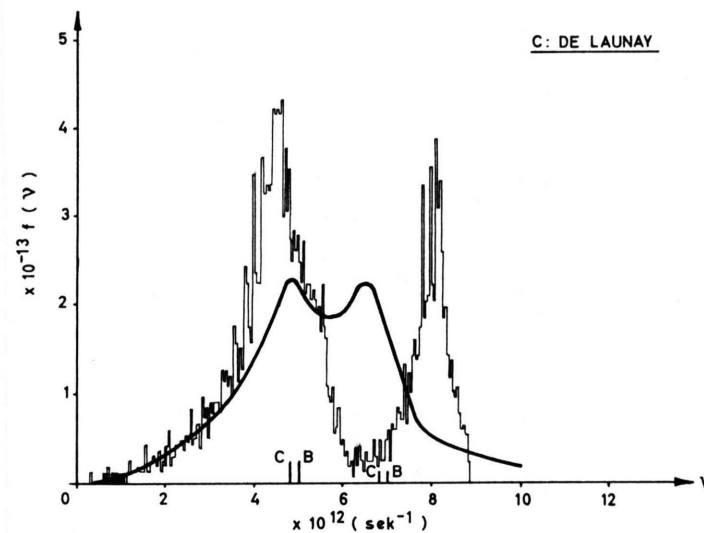
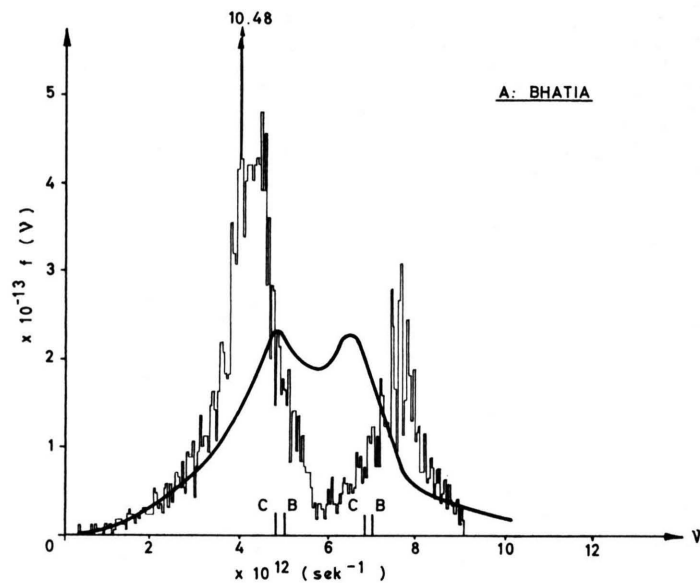


Abb. 1. Das gemessene und gerechnete Frequenzspektrum von Vanadium. Das gemessene Spektrum ist durch die ausgezogene Kurve wiedergegeben [A. B. BHATIA, Phys. Rev. **97**, 363 [1955]. J. DE LAUNAY, J. Chem. Phys. **21**, 1974 [1953]. P. C. FINE, Phys. Rev. **56**, 355 [1939]].

zulösen. Die bisherigen Gittermodelle für raumzentrierte Gitter ergaben nur zwei Maxima im Histogramm für das Frequenzspektrum.

STEWART und BROCKHOUSE haben zuerst darauf hingewiesen, daß für einige Elemente (z. B. Li, Ni und Sm) durch Isotopenanreicherung der kohärente Wirkungsquerschnitt, definiert durch $\langle a \rangle_M^2$, zu Null gemacht werden kann. Dieses Verfahren ist jedoch außerordentlich teuer und wird wohl nur in Ländern mit großen Trennanlagen überhaupt in Erwägung gezogen. CHERNOPEKOV et al.¹⁷ haben für die Be-

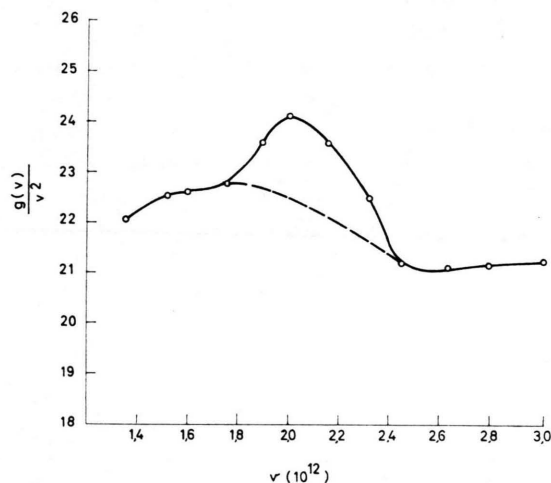


Abb. 2. Das durch ν^2 geteilte Frequenzspektrum von Vanadium im niederfrequenten Teil des Spektrums.

stimmung des Frequenzspektrums von Nickel dieses Verfahren angewandt. In Abb. 3 ist dieses außerordentlich interessante Resultat zusammen mit den Daten für Vanadium wiedergegeben.

Nicht nur die Isotopenanreicherung kann zu rein inkohärentem Wirkungsquerschnitt für das Streusystem führen, sondern auch bei der Legierung ähnlicher Elemente kann $\langle a \rangle_M^2 = 0$ gemacht werden. STEWART und BROCKHOUSE⁹ haben eine ungeordnete, flächenzentrierte, kubische Legierung von MnCo (42% Mn und 58% Co) hergestellt und dessen Frequenzspektrum gemessen. Das gemessene Spektrum zeigt jedoch keine Struktur. Es ist fraglich, ob die Singularitäten durch das schlechte Auflösungsvermögen oder durch die Legierungsmethode verwaschen wurden.

¹⁶ P. A. EGELTAFF, Diskussionsbeitrag; Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids 1, 107 [1965], I.A.E.A., Wien.

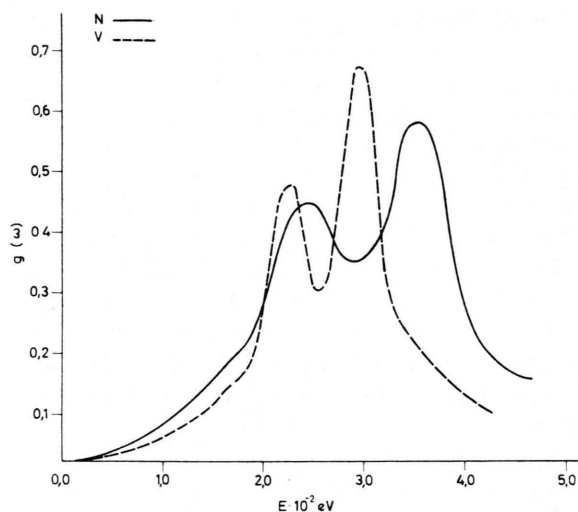


Abb. 3. Das gemessene Frequenzspektrum von Nickel und Vanadium (N. A. CHERNOPEKOV, M. G. ZEMLYANOV, A. G. CHICHERIN u. B. G. LYASHENKO, Sov. Phys.—JETP 17, (Nr. 3) 584 [1963]). — (N. A. TCHERNOPLEKOV, M. G. ZEMLYANOV, A. G. TCHETSERIN u. B. G. LYASHENKO, Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids 2, 159 [1963], I.A.E.A., Wien.

2.2. Methoden zur Messung des Frequenzspektrums bei nur teilweise inkohärentem Streuquerschnitt der Streusubstanz

Für eine ganze Reihe von Substanzen ist vermutlich der inkohärente Anteil am Gesamtwirkungsquerschnitt hinlänglich ausreichend ($\sigma_{\text{ink}}/\sigma_{\text{koh}} \approx 0,1$), um auch bei heutigen Strahlintensitäten das Frequenzspektrum bestimmen zu können. Für diesen Fall wird vorgeschlagen, keine Pulverproben zu verwenden, da sonst die Intensität der kohärent gestreuten Neutronen um ein Vielfaches die inkohärente überstrahlt. Diese Überstrahlung kann aber dadurch unterdrückt werden, daß man nicht wie bisher üblich mit polykristallinem Material arbeitet, sondern wie bei den kohärenten Streuexperimenten Einkristalle zur Messung der unelastischen, inkohärenten Streuung benutzt. Wir schlagen vor, die Orientierung des Kristalles zum einfallenden Neutronenstrahl so zu wählen, daß höchstens ein oder zwei monochromatische, kohärente, unelastisch gestreute Neutronengruppen auftreten — Gl. (4) liefert die Bedingung — die nur in gewissen ΔE -Bereichen die inkohärente, unelastische Intensität überstrahlen. Durch eine Ände-

¹⁷ N. A. CHERNOPEKOV, M. G. ZEMLYANOV, A. G. CHICHERIN u. B. G. LYASHENKO, Sov. Phys.—JETP 17, Nr. 3 [1963].

rung der Orientierung des Kristalles zum Neutronenstrahl kann die Energie der kohärenten Gruppen verschoben werden und mit einer zweiten Messung das vollständige Frequenzspektrum hergeleitet werden. Bei den meisten schweren Elementen ist der DEBYE-WALLER-Faktor von der Größenordnung $10^{-1} - 10^{-2}$ bei Zimmertemperatur und Streuwinkeln von 90° . Da nicht nur der Besetzungsfaktor, sondern auch der DEBYE-WALLER-Exponent (W) von der Temperatur abhängt, kann die inkohärente Intensität noch erheblich steigen, wenn nur die Messungen bei höheren Temperaturen ausgeführt werden. Die Multiphonon-Komponente setzt hier jedoch die obere Temperaturgrenze.

Bei Proben mit großem spininkohärentem Anteil am Gesamtwirkungsquerschnitt kann nach H. MAIER-LEIBNITZ * das Frequenzspektrum mit polarisierten Neutronen gemessen werden. Dazu muß aber nach der Streuung nicht nur die Energieverteilung, sondern auch mit Hilfe eines Spinrichtungsanalysators der Bruchteil der am Spinumklapp-Prozeß beteiligten Neutronen gemessen werden. Dieses Verfahren könnte vorteilhafterweise auch bei Pulverproben angewendet werden.

3. Die EGELSTAFFSche Näherungsmethode

Jede allgemeine Form des Wirkungsquerschnittes muß a priori die Umkehrbarkeit von Experimenten beschreiben. $S(\mathbf{K}, \omega)$ hat diese allgemeine Eigenschaft:

$$S(-\mathbf{K}, -\omega) = e^{\hbar\omega/k_B T} S(\mathbf{K}, \omega). \quad (20)$$

Diese Eigenschaft erlaubt es, eine symmetrische Schreibweise für das Streugesetz einzuführen:

$$S_0(\mathbf{K}, \omega) = e^{\frac{1}{2}\hbar\omega/k_B T} S(\mathbf{K}, \omega) = S_0(-\mathbf{K}, -\omega). \quad (21)$$

Nach EGELSTAFF¹⁸ ist es üblich, für S_0 die dimensionslosen Parameter α und β einzuführen:

$$\alpha = \frac{\hbar^2 K^2}{2 M k_B T}, \quad \beta = \frac{\hbar \omega}{k_B T} \quad (22)$$

und den Wirkungsquerschnitt als Funktion der symmetrischen Funktion $S(\alpha, \beta)$, dem sogenannten EGELSTAFFSchen Streugesetz, anzugeben. Nach VAN HOVE⁶ kann $S(\alpha, \beta)$ in einen Eigen- und einen Inter-

ferenzterm aufgespalten werden S_s und S_d . S_s bezieht sich auf die Bewegung eines Teilchens im Potentialfeld seiner Nachbarn, und S_d beschreibt die kohärente Streuung an mehreren Atomen. S_s kann weiterhin unterteilt werden in einen Anteil S_H , der von der Bewegung des Teilchens in einem harmonischen Potential herrührt, und einen anharmonischen Korrekturfaktor S_{anh} . Es kann nun gezeigt werden, daß für kleine K -Werte S_{anh} relativ klein wird gegenüber dem Hauptterm S_H , und daß S_{anh} und S_d klein sind gegenüber dem Hauptterm S_H , ausgenommen in speziellen Bereichen der (α, β) -Ebene. Allerdings wird S_d sehr groß für $K \rightarrow 0$, aber andererseits wird S_d relativ klein für α -Werte, die größer als das Quadrat des inversen Atomabstandes sind. Man kann daher für die Funktion $\{S(\alpha, \beta)/\alpha\}$ α -Bereiche finden, in der sie linear ist und diesen für eine Extrapolation $S(\alpha, \beta)/\alpha$ für $\alpha = 0$ bei konstantem β -Wert, ausnützen. Das Frequenzspektrum erhält man aus

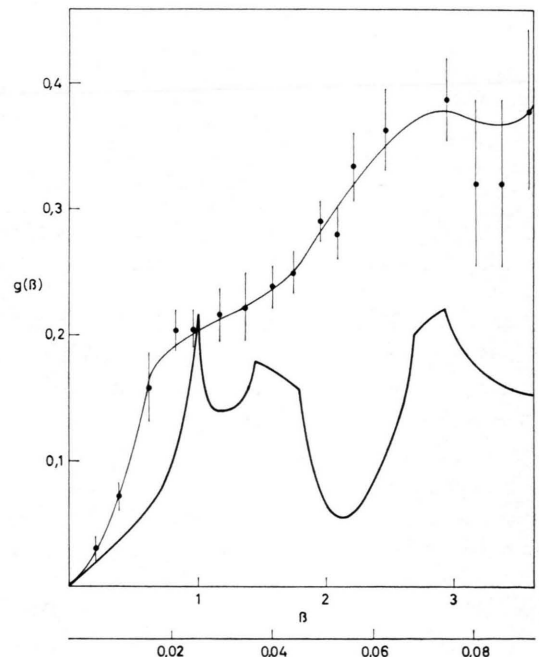


Abb. 4. Das Frequenzspektrum von Graphit. Zum Vergleich ist das von BALDOCK berechnete Spektrum eingezeichnet (B. C. HAYWOOD u. I. M. THORSON, *Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids* 2, 111 [1963], I.A.E.A., Wien. — G. R. BALDOCK, *Phil. Mag.* 8, 789 [1956]).

* Private Mitteilung.

¹⁸ P. A. EGELSTAFF, *Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids* 25 [1961], I.A.E.A., Wien; *Nucl. Sci. Engr.* 21, 250 [1962]. — P. A. EGELSTAFF u. P. SCHOEFIELD, *Nucl. Sci. Engr.* 12, 260 [1962].

der Näherung

$$g(\beta) \cong 2\beta \sinh \frac{\beta}{2} \lim_{\alpha \rightarrow 0} \left\{ \frac{S(\alpha, \beta)}{\alpha} \right\}. \quad (23)$$

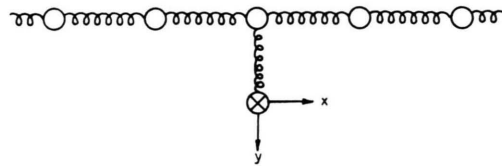
Nach dieser Methode haben z. B. GLÄSER et al.¹⁴ das Frequenzspektrum für Vanadium gemessen. Allein für diesen Fall ist die Näherungsmethode exakt, da $S = S_s$. In Abb. 4 ist das Frequenzspektrum von Graphit angegeben. Bei Graphit scheint die Extrapolationsmethode zu bedeutenden Fehlern zu führen, da S/α in Bereichen gemessen wird, wo S_d nicht vernachlässigt werden kann. Modellrechnungen zeigen normalerweise die richtige Struktur des Frequenzspektrums, wie auch in Abb. 1 für Vanadium gezeigt worden ist. Die Extrapolationsmethode scheint für Substanzen mit kohärentem Wirkungsquerschnitt, wie etwa Graphit, nicht einmal die richtige Struktur wiederzugeben. Wie wir im folgenden sehen werden, kann durch das „doping“-Verfahren die allgemeine Struktur auch für rein kohärente Streuer nachgewiesen werden.

4. Fremdatome als Testproben in Wirtsgittern

4.1. Einleitung

Werden Fremdatome in eine sonst reine Substanz eingebracht, so beeinflussen sie sehr oft, selbst in kleinsten Konzentrationen, die physikalischen Eigenschaften der reinen Substanz. Dies ist eine hinlänglich bekannte Tatsache, die vor allem durch das Studium der Halbleiter, der Farbzentren, der Diffusion in festen Körpern und des MÖSSBAUER-Effektes nachgewiesen wurde. Die Physik der Fremdatome ist ein weites Gebiet, und wir wollen hier nur überprüfen, inwieweit man durch die unelastische Streuung von Neutronen an Fremdatomen Information über das Wirtsgitterspektrum erhalten kann. Da die reine Substanz als ein System von gekoppelten Oszillatoren betrachtet werden kann, schwingt zwar ein angekoppeltes Fremdatom mit den Eigenfrequenzen des Wirtsgitters, aber seine Amplitude kann wesentlich von den Amplituden des Wirtsgitters verschieden sein. In Abb. 5 ist dies am Fall des ein- und zweidimensionalen Gitters veranschaulicht. Für den Fall der linearen Kette würde man keine Frequenzabhängigkeit der Amplitude erwarten, jedoch bereits im zweidimensionalen Gitter wird die Amplitude

a) LINEARES GITTERMODELL



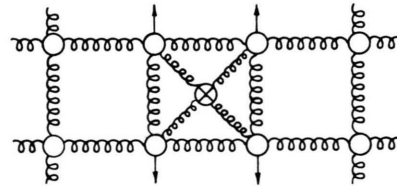
$$\vec{U}_w(\omega) = \vec{U}_f(\omega)$$

○ : Wirtsgitteratome : W

⊗ : Fremdatom : F

$\vec{U}(\omega)$: Auslenkungsvektor

b) ZWEIDIMENSIONALES GITTERMODELL



$$\vec{U}_w(\omega) \neq \vec{U}_f(\omega)$$

$$\vec{U}_f(\omega_{\max}) = 0$$

Abb. 5. Modell eines linearen und eines zweidimensionalen Gitters.

frequenzabhängig. Sie verschwindet für die höchsten Wirtsgitterfrequenzen. Diese Frequenzabhängigkeit der Amplituden der Fremdatome wurde in einer grundlegenden Arbeit von DAWBER und ELLIOTT¹⁹ und KAGAN und IOSILEVSKII²⁰ untersucht. Abb. 6 zeigt diese Amplitudenabhängigkeit. Für den Fall des leichten Fremdatoms $m_F/m_W < 1$ findet man für zunehmende höhere Frequenzen eine fast kontinuierliche Abnahme des Amplitudenverhältnisses $C_F(\omega)/C_W(\omega)$. Im Falle des schweren Fremdatoms $m_F/m_W > 1$ bekommt man eine Amplitudenüberhöhung $C_F/C_W > 1$ (in gewissen Bereichen des Frequenzspektrums), die sogenannten BROUT-VISSCHER²¹ Resonanzen.

Fremdatome in einem sonst idealen Gitter verursachen natürlich eine Störung der Eigenschwingungen des Wirtsgitters. Unter besonderen Bedingungen treten dabei neben den Banden-Schwingungen des Fremdatoms (im Bereich der Wirtsgitterfrequenzen) auch lokalisierte Schwingungen auf.

Der Nachweis der lokalisierten Schwingungen ist experimentell durch Infrarot- und RAMAN-Spektro-

¹⁹ P. G. DAWBER u. R. J. ELLIOTT, Proc. Roy. Soc. London A **273**, 222 [1963].

²⁰ YU. KAGAN u. YA. IOSILEVSKII, Sov. Phys.—JETP **17**, (Nr. 4) 925 [1963].

²¹ R. BROUT u. W. M. VISSCHER, Phys. Rev. Letters **9**, 54 [1962].

skopie wohl gesichert²⁰⁻²⁴. Die Existenz solcher lokaler Schwingungen wurde durch die unelastische Streuung kalter Neutronen von MOZER et al.²⁵ und RUBIN et al.²⁶ nachgewiesen. Jedoch erst kürzlich gelang KLEY und Mitarbeitern²⁷ der Nachweis von Bandenschwingungen in wasserstoffhaltigen Metallen. Die Messung von Bandenschwingungen ist sehr schwierig, da die Konzentration der Fremdatome ($\approx 1\%$) möglichst gering gehalten werden soll, um eine Verzerrung des Wirtsgitterspektrums zu vermeiden. Daher können nur Fremdatome mit großem Wirkungsquerschnitt für das „doping“ benutzt werden. Wenn das Fremdatom noch einen inkohärenten Wirkungsquerschnitt hat, wie etwa H und V, dann setzt sich die Gesamtintensität additiv zusammen, unabhängig davon, ob die Wirtsgitteratome kohärent oder inkohärent streuen. In diesem Fall können durch die Differenz der Intensitäten zweier unabhängiger Messungen, nämlich des reinen Kristalls und des Kristalls mit Fremdatomen, die Schwingungszustände des Fremdatoms sichtbar gemacht werden. Diese Methode ist jedoch nur anwendbar, wenn wir annehmen dürfen, daß durch das Hinzufügen von Fremdatomen die Schwingungsamplituden des Wirtsgitters unverändert bleiben. Die Differenz

$$J_{WF_n} - J_W = J_{F_n}(\varepsilon). \quad (24)$$

gibt die Intensitätsverteilung der Neutronen, die allein an den Fremdatomen gestreut wurden. Dies gilt nur streng, solange die Fremdatome einen rein inkohärenten Streuquerschnitt haben. Wie für 2.2. gilt auch hier das Argument, daß bei der Benutzung von Einkristallen mit spezieller Wahl der Orientierung der kohärente Untergrund $J_W(E)$ stark reduziert werden kann.

Da der Wirkungsquerschnitt für Fremdatome proportional $C_F^2(E)$ ist, kann selbst für den inkohärenten Fall nicht unmittelbar das Frequenzspektrum hergeleitet werden. $C_F^2(E)$ muß als Korrekturfaktor berechnet werden. Die allgemeinste und vollständigste Behandlung dieses Problems wurde von KAGAN und IOSILEVSKII²⁰ gegeben. Für das Zweikomponentensystem VH_n hat man jedoch eine experimentelle Möglichkeit, die Energieabhängigkeit der Amplituden der Fremdatome zu bestimmen, da für Vanadium

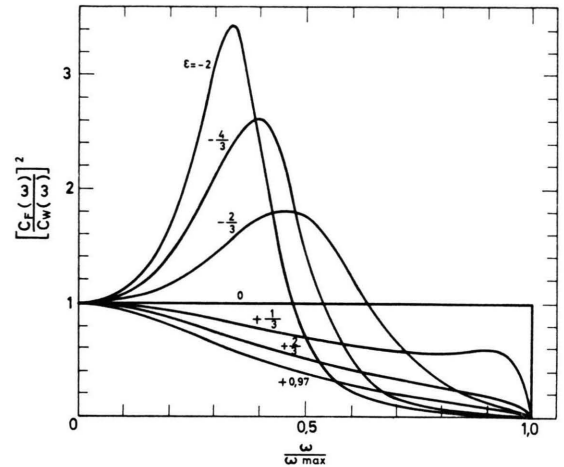


Abb. 6. Die Energieabhängigkeit des Amplitudenverhältnisses C_F/C_W (C_F und C_W sind die Amplituden des Fremd- und Wirtsgitteratoms) für einige Werte von $\varepsilon = 1 - M_F/M_W$ (P. G. DAWBER u. R. J. ELLIOTT, Proc. Roy. Soc. London A **273**, 222 [1963]).

das Frequenzspektrum unabhängig gemessen werden kann. Es ist

$$\frac{J_{WF_n} - J_W}{J_W} \approx C_F^2(\varepsilon). \quad (25)$$

Um eine quantitative Beziehung herzuleiten, müssen wir allerdings die zugehörigen Wirkungsquerschnitte betrachten. Da beide Elemente V und H einen völlig inkohärenten Wirkungsquerschnitt haben und daher die Streuintensität sich additiv von allen Streuzentren zusammensetzt, können wir der Einfachheit halber auf die Benutzung des sehr allgemeinen und schwierigen Formalismus von KAGAN und IOSILEVSKII²⁰ verzichten, und für unser relativ einfaches Problem den Formalismus von ZEMACH und GLAUBER als Ausgangspunkt wählen.

4.2. Wirkungsquerschnitt und Energieabhängigkeit der Amplituden von Fremdatomen in Wirtsgittern

Nach Gl. (18) kann der inkohärente Wirkungsquerschnitt für elastische Streuung und die unelastischen Ein-Quanten-Prozesse durch

²² S. D. SMITH u. J. F. ANGRESS, Phys. Letters **6**, (Nr. 2) 131 [1963].

²³ A. I. STEKHANOV u. M. B. ELIASBERG, Sov. Phys. Solid State **5**, (Nr. 10) 2185 [1964].

²⁴ D. N. MIRLIN u. I. I. RESHINA, Sov. Phys. Solid State **6**, 2454 [1965].

²⁵ B. MOZER, K. OTNES u. V. W. MYERS, Phys. Rev. Letters **8**, 273 [1962].

²⁶ R. RUBIN, W. KLEY u. J. PERETTI, EUR 522 d [1963].

²⁷ W. KLEY, J. PERETTI, R. RUBIN u. G. VERDAN, Proceedings of the Symposium on the "Inelastic Scattering of Neutrons by condensed Systems", Brookhaven, Sept. 1965.

$$\frac{d^2\sigma_{\text{ink}}}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{k_f}{2\pi k_i} \sum_{\nu} a_{\nu}^2 \int e^{-i\varepsilon t} \prod_{\lambda} \left(\exp \left\{ -(\mathbf{K} \mathbf{C}_{\nu}^{\lambda})^2 \frac{\coth \omega_{\lambda}/2 T}{4 \omega_{\lambda}} \right\} \cdot \left[I_0 \left(\frac{(\mathbf{K} \mathbf{C}_{\nu}^{\lambda})^2}{2 \omega_{\lambda} \sinh \omega_{\lambda}/2 T} \right) + \exp(i \omega_{\lambda} t) \cdot \exp(-\omega_{\lambda}/2 T) I_1 \left(\frac{(\mathbf{K} \mathbf{C}_{\nu}^{\lambda})^2}{2 \omega_{\lambda} \sinh \omega_{\lambda}/2 T} \right) \right] dt \right. \quad (26)$$

dargestellt werden. Dabei wurde für die modifizierte BESSEL-Funktion, für kleine Argumente, folgende Näherung benutzt:

$$I_n(x) \cong \left(\frac{1}{2}x\right)^{|n|} (|n|!)^{-1}.$$

Der Wirkungsquerschnitt für elastische Streuung ist deshalb

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{el}} = \sum_{\nu} a_{\nu}^2 \exp(-2W_{\nu}) \prod_{\lambda} I_0 \left(\frac{2W_{\nu}^{\lambda}}{\cosh \omega_{\lambda}/2 T} \right). \quad (27)$$

W_{ν}^{λ} ist der Anteil jeder einzelnen Eigenschwingung zum DEBYE-WALLER-Exponenten des ν -ten Atoms. Für reguläre Gitter mit 3 N Normalschwingungen ist daher W_{ν}^{λ} von der Ordnung 0 ($1/N$), und die Intensität der elastisch gestreuten Neutronen ist durch den einfachen DEBYE-WALLER-Exponenten e^{-2W} gegeben, da $I_0(0) = 1$. Bei starker Lokalisierung der Fremdatome kann der Fall eintreten, daß der Anteil der lokalen Schwingung am DEBYE-WALLER-Exponent groß wird, dann ist aber die elastisch gestreute Intensität durch Gl. (27) gegeben.

Der inkohärente unelastische Wirkungsquerschnitt für irgend einen Anregungsprozeß kann mit der Näherung $I_0(0) = 1$ auf folgende Form gebracht werden:

$$\frac{d^2\sigma_{\text{ink}}}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{k_f}{k_i} \sum_{\nu} a_{\nu}^2 \left[\prod_{\lambda} \exp \left\{ -2(\mathbf{K} \mathbf{C}_{\nu}^{\lambda})^2 \frac{\coth \omega_{\lambda}/2 T}{4 \omega_{\lambda}} \right\} \right] \cdot \exp(-\omega_{\lambda}/2 T) I_1 \left(\frac{2W_{\nu}^{\lambda}}{\cosh(\omega_{\lambda}/2 T)} \right) \delta(\omega_{\lambda} - \varepsilon). \quad (28)$$

In einem vorgegebenen System erhält man dann für alle möglichen Übergänge:

$$\frac{d^2\sigma_{\text{ink}}}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{k_f}{k_i} \sum_{\nu} a_{\nu}^2 \exp(-2W_{\nu}) \sum_{\omega_{\lambda}} \exp(-\omega_{\lambda}/2 T) I_1 \left(\frac{(\mathbf{K} \mathbf{C}_{\nu}^{\lambda})^2}{2 \omega_{\lambda} \sinh(\omega_{\lambda}/2 T)} \right) \delta(\omega_{\lambda} - \varepsilon) \quad (29)$$

mit

$$W_{\nu} = \sum_{\lambda} (\mathbf{K} \mathbf{C}_{\nu}^{\lambda})^2 \frac{\coth(\omega_{\lambda}/2 T)}{4 \omega_{\lambda}}, \quad (30)$$

dem DEBYE-WALLER-Exponent.

Benützt man das quasi-kontinuierliche Verhalten des Frequenzspektrums, so kann $\sum_{\omega_{\lambda}} \rightarrow \int g(\omega) d\omega$ er-

setzt werden, und mit der Näherung $I_1(x) \approx \frac{1}{2} x$ erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma_{\text{ink}}}{d\Omega d\varepsilon} &= \frac{k_f}{k_i} \sum_{\nu} a_{\nu}^2 \exp(-2W_{\nu}) \sum_{\omega_{\lambda}} \exp(-\omega_{\lambda}/2 T) \frac{1}{2} \frac{(\mathbf{K} \mathbf{C}_{\nu}^{\lambda})^2}{2 \omega_{\lambda} \sinh(\omega_{\lambda}/2 T)} \delta(\omega_{\lambda} - \varepsilon) \\ &= \frac{k_f}{k_i} \sum_{\nu} a_{\nu}^2 \exp(-2W_{\nu}) \frac{(\mathbf{K} \mathbf{C}_{\nu}^{\lambda})^2}{4 \varepsilon} \frac{e^{-\varepsilon/2 T}}{\sinh(\varepsilon/2 T)} g(\varepsilon) \\ &= \frac{1}{2} \frac{k_f}{k_i} \frac{g(\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{1}{e^{\varepsilon/T} - 1} \sum_{\nu} a_{\nu}^2 \exp(-2W_{\nu}) (\mathbf{K} \mathbf{C}_{\nu}(\varepsilon))^2. \end{aligned} \quad (31)$$

Mit der Annahme eines isotropen DEBYE-WALLER-Exponenten erhält man den üblichen Wirkungsquerschnitt mit $a_{\text{ink}}^2 = \sigma_{\text{ink}}/4\pi$

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} &= \frac{1}{8\pi} \frac{k_f}{k_i} \frac{K^2}{\varepsilon} \frac{1}{e^{\varepsilon/T} - 1} g(\varepsilon) \sum_{\nu} \sigma_{\nu}^{\text{ink}} \exp(-2W_{\nu}) |C_{\nu}(\varepsilon)|^2 \\ &= F(\varepsilon) g(\varepsilon) \sum_{\nu} \sigma_{\nu}^{\text{ink}} \exp(-2W_{\nu}) |C_{\nu}(\varepsilon)|^2 \quad (32) \\ &= F(\varepsilon) G(\varepsilon) \end{aligned}$$

mit

$$F(\varepsilon) = \frac{1}{8\pi} \frac{k_f}{k_i} \frac{K^2}{\varepsilon} \frac{1}{e^{\varepsilon/T} - 1}$$

und $G(\varepsilon) = g(\varepsilon) \sum_{\nu} \sigma_{\nu}^{\text{ink}} \exp(-2W_{\nu}) |C_{\nu}(\varepsilon)|^2$

dem verallgemeinerten Frequenzspektrum.

Bei Benützung von Gl. (32) kann für das Amplitudenquadrat der Bandenschwingungen von Wasserstoff in Vanadium eine Beziehung zu dem Meßwert $R(E) = (J_{\text{HV}} - J_{\text{V}})/J_{\text{V}}$ hergestellt werden. Für sehr kleine Konzentrationen an Fremdatomen ist die Störung der Amplituden der Wirtsgitteratome durch die Fremdatome vernachlässigbar, d. h. die Wirkungsquerschnitte können addiert werden:

$$J_{\text{V}} = F(\varepsilon) g(\varepsilon) \sigma_{\text{V}}^{\text{ink}} e^{-2W_{\text{V}}} N_{\text{V}} |C_{\text{V}}(\varepsilon)|^2, \quad (33)$$

$$J_{\text{VH}} = F(\varepsilon) g(\varepsilon) [\sigma_{\text{V}} e^{-2W_{\text{V}}} N_{\text{V}} |C_{\text{V}}(\varepsilon)|^2 + \sigma_{\text{H}} e^{-2W_{\text{H}}} N_{\text{H}} |C_{\text{H}}(\varepsilon)|^2], \quad (34)$$

wo $N = N_{\text{V}} + N_{\text{H}}$, N_{V} , N_{H} die Zahl der entsprechenden Atome ist. Für Vanadium hat man die Normalisierungsbedingung:

$$\sum_{\nu} |C_{\nu}(\varepsilon)|^2 = \frac{1}{M_{\text{V}}}. \quad (35)$$

Für Vanadiumhydrid haben wir eine andere Normalisierungsbedingung:

$$M_{\text{V}} N_{\text{V}} |C_{\text{V}}(\varepsilon)|^2 + m_{\text{H}} N_{\text{H}} |C_{\text{H}}(\varepsilon)|^2 = 1. \quad (36)$$

Bei einer isotropen Verteilung der Wasserstoffamplituden in dem Wirtsgitter erhalten wir aus den Gln. (33), (34), (35) und (36) das energie-

abhängige Amplitudenverhältnis

$$\left| \frac{C_H(\varepsilon)}{C_V(\varepsilon)} \right|^2 = R(\varepsilon) \frac{N_V \sigma_V}{N_H \sigma_H} \exp \{ 2(W_H(E_i) - W_V(E_i)) \} \quad (37)$$

$$E + 2 E_i / 2 E_i$$

mit
$$R(\varepsilon) = \frac{J_{VH}(\varepsilon) - J_V(\varepsilon)}{J_V(\varepsilon)}$$

für die Streuung bei 90° Winkel und mit E_i der Energie der einfallenden Neutronen.

Wenn wir eine starke Lokalisierung der Fremdatome haben, kann der Faktor $\prod_{\lambda} I_0(x_{\lambda})$ nicht vernachlässigt werden, wie das in obiger Ableitung geschehen ist. In Gl. (37) muß der Faktor mit einbezogen werden:

$$\left| \frac{C_H(\varepsilon)}{C_V(\varepsilon)} \right|^2 = R(\varepsilon) \frac{N_V \sigma_V}{N_H \sigma_H} \exp [2 \{ W_H(E_i) - W_V(E_i) \} (E + 2 E_i) / 2 E_i] \quad (38)$$

$$\cdot \frac{\prod_{\lambda} I_0 [2 W_{\lambda} / \cosh (\omega_{\lambda} / 2 T)]}{\prod_{\lambda} I_0 [2 W_{\lambda} / \cosh (\omega_{\lambda} / 2 T)]}$$

Für beliebige, auch rein kohärent streuende Wirtsgitter kann aus der Differenz zweier Messungen das verallgemeinerte Frequenzspektrum $G(\varepsilon)$ hergeleitet werden. Das eigentliche Frequenzspektrum $g(\varepsilon)$ kann dann durch die Korrektur von $G(\varepsilon)$ mit der energieabhängigen Amplitude $|C_F(E)|^2$ des Wasserstoff- oder Vanadium-Fremdatoms im Wirtsgitter hergeleitet werden:

$$g(\varepsilon) = G(\varepsilon) \frac{1}{|C_F(\varepsilon)|^2} \frac{e^{2W_F(\varepsilon)}}{\sigma_F N_F} \quad (39)$$

Es ist also notwendig, den DEBYE-WALLER-Faktor des Fremdatoms unabhängig zu bestimmen. Durch die Messung der Winkelabhängigkeit der elastischen Intensität kann $W_F(\varepsilon)$ bestimmt werden. Nur in seltenen Fällen, wie V und N_i , ist es möglich, die Energieabhängigkeit der Amplitude der Fremdatome zu bestimmen. Für den Fall eines „Isotops“ ($m_F/M_w \leq 1$) auf einem Gitterplatz haben DAWBER

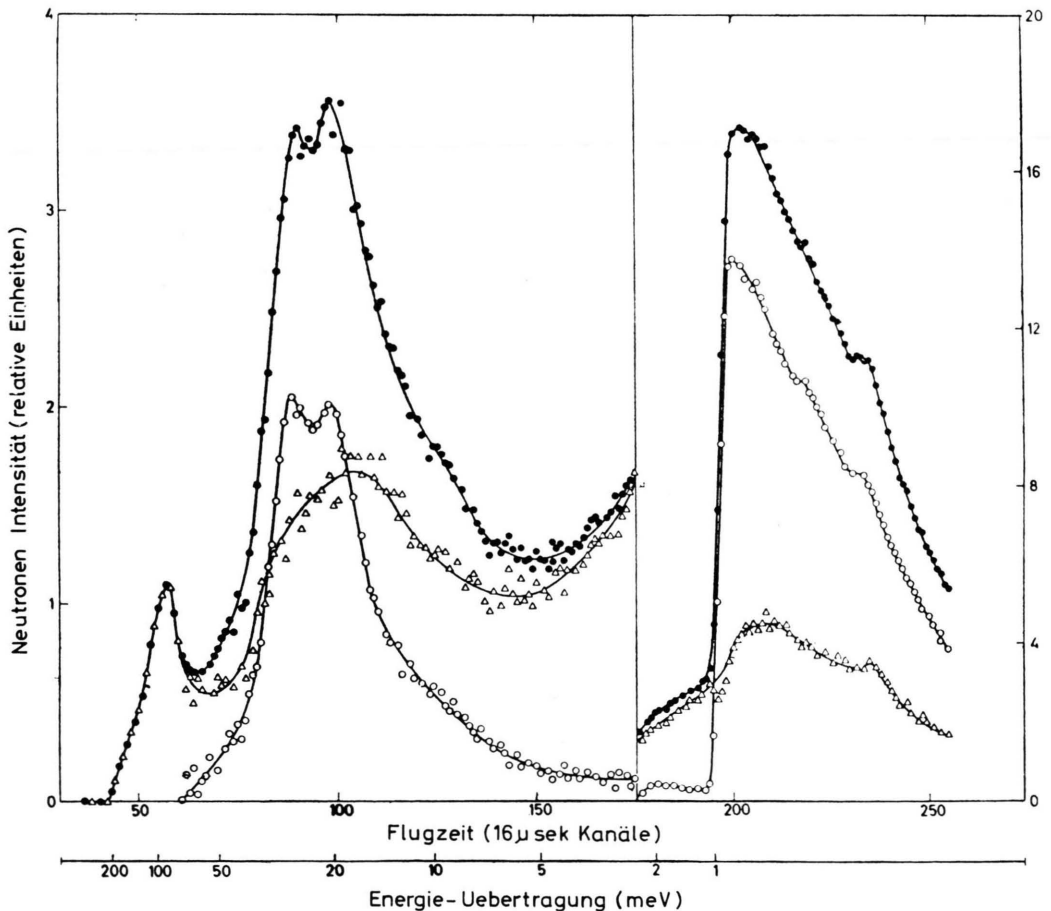


Abb. 7. Die Intensitätsverteilung der an $VH_{0,03}$ (●) und V (○) unelastisch gestreuten kalten Neutronen. Die Differenz $VH_{0,03} - V$ ist mit (△) bezeichnet.

und ELLIOTT diese funktionelle Abhängigkeit berechnet¹⁹. Für den allgemeinen Fall des Fremdatoms auf Zwischengitterplätzen mit beliebigen Kraftkonstanten steht eine theoretische Behandlung noch aus.

4.3. Experimentelle Bestimmung der Energieabhängigkeit der Amplitude des Wasserstoffs in Vanadium und des verallgemeinerten Frequenzspektrums in Niobium

Wasserstoff ist sehr gut löslich in 10 Übergangselementen (Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb, La, Hf, Ta und Pd), und einigen Elementen der seltenen Erden, der Ac-Reihe und den Alkali-Metallen. In den restlichen Elementen dieser speziellen Gruppen ist H ebenfalls löslich. Eine ganze Reihe von Elementen kann daher

zu dem „H-Doping“-Verfahren zur Bestimmung des Frequenzspektrums herangezogen werden. In geringen Konzentrationen verändert der Wasserstoff die Gitterparameter nur sehr wenig. Diesen Bereich der festen Lösung nennt man die α -Phase. Mit zunehmender Konzentration bilden sich die β -Hydride. Da wir uns hauptsächlich für das Verhalten von Fremdatomen in Wirtsgittern interessieren, müssen die Messungen in der α -Phase ausgeführt werden, also bei Konzentrationen von einigen Atomprozenten Wasserstoff.

Abb. 7 zeigt die Intensitätsverteilungen der an $\text{VH}_{0.03}$ (●) und V (○) unelastisch gestreuten kalten Neutronen, wie sie mit einem Flugzeitspektrometer für kalte Be-gefilterte Neutronen aufgenommen wurden. Ferner ist die Differenz der beiden Messungen $\text{VH}_{0.03} - \text{V} (\triangle)$ eingezeichnet. Neutronen mit kurzer Flugzeit haben eine große Energieübertragung im

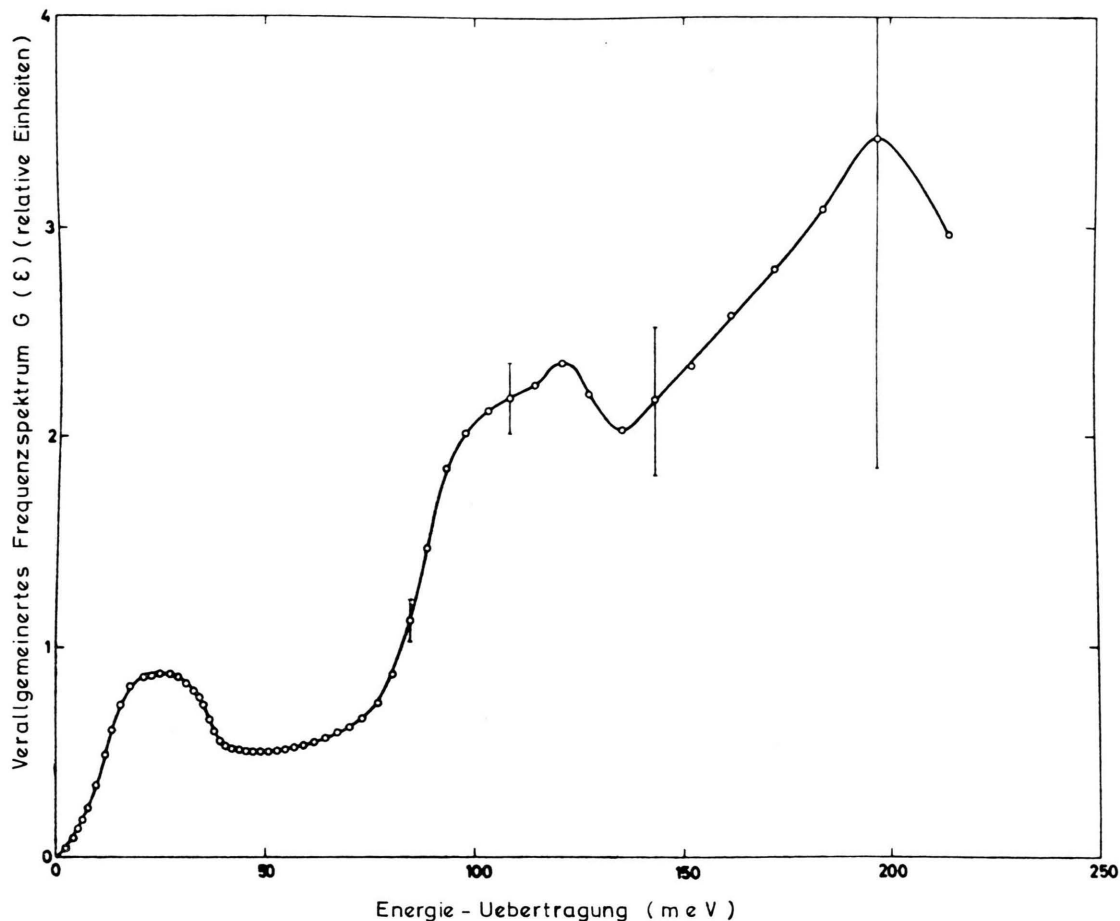


Abb. 8. Das verallgemeinerte Frequenzspektrum des Wasserstoffes in Vanadium.

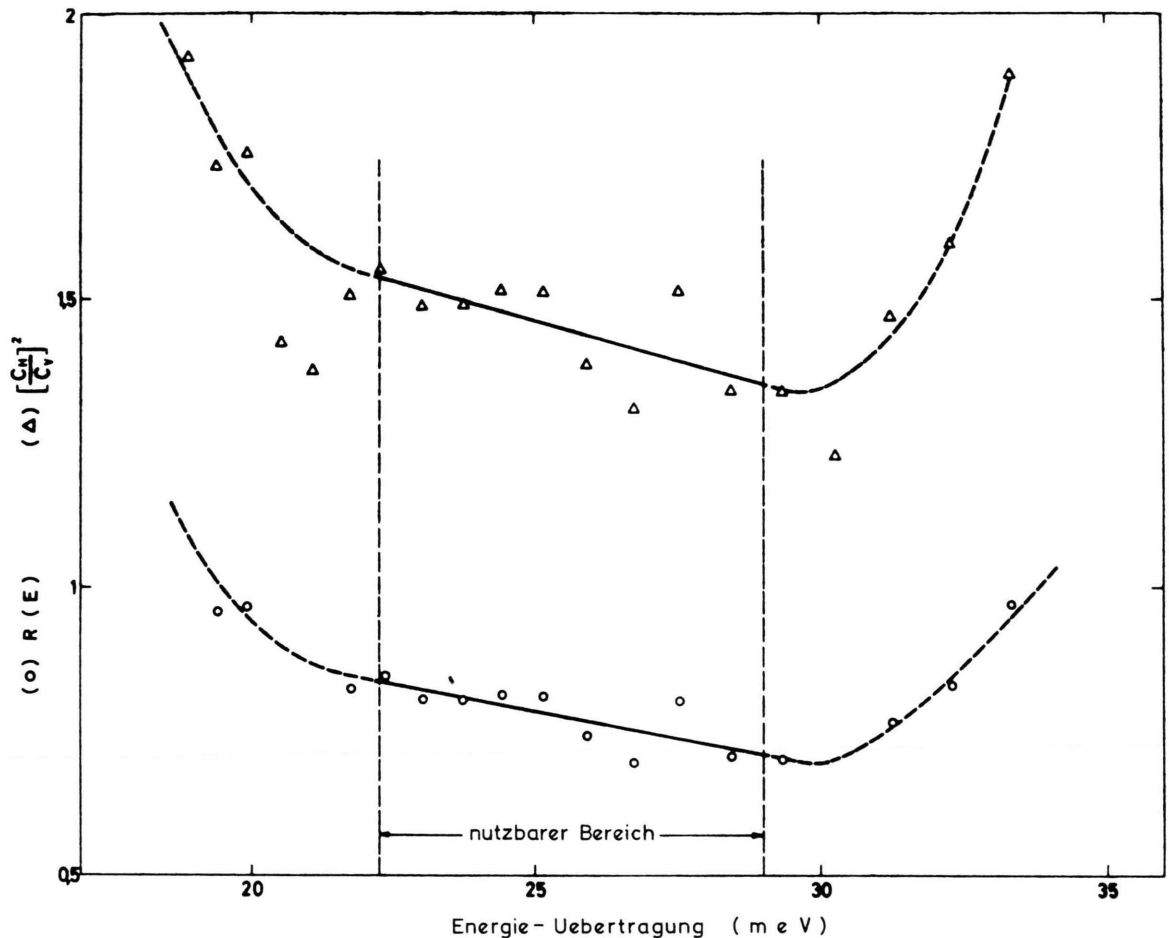


Abb. 9. Die Energieabhängigkeit des Amplitudenverhältnisses C_H/C_V (C_H und C_V sind die Amplituden des Wasserstoff- und Vanadiumatoms).

Target erfahren. Im rechten Teil der Abb. 7 sind die elastisch gestreuten Neutronen eingezeichnet. Dazu wurde der Maßstab geändert. Das verallgemeinerte Frequenzspektrum, die lokalisierten Schwingungen mit eingeschlossen, ist in Abb. 8 wiedergegeben. Das Amplitudenverhältnis $C_H(\varepsilon)|C_V(\varepsilon)|^2$ ist in Abb. 9 aufgezeichnet. Bei den experimentellen Bedingungen war es nur möglich, für einen gewissen Energiebereich dieses Amplitudenverhältnis zu bestimmen. Bei Streumessungen unter kleinerem Winkel als 90° kann der nutzbare Bereich vergrößert werden. Man findet bei 25 meV für $|C_H/C_V|^2 = 1,48$, während der theoretische Wert bei 0,6 liegt. Diese Abweichung ist noch nicht verstanden. Sie könnte vielleicht wegen der Vernachlässigung des Produktes $\prod_{\lambda} I_0(x_{\lambda})$ verursacht werden, wenn es noch lokalisierte Schwingungszustände bei niederen Energien gäbe. Die bis-

herigen Messungen erlauben keinen eindeutigen Hinweis.

Da Nb und Ta in derselben Gruppe stehen, können wir vermuten, daß die Energieabhängigkeit der Amplitude des H, ausgenommen die höchsten Frequenzen, nicht sehr ausgeprägt ist, ähnlich wie bei Vanadium. Deshalb sollte das verallgemeinerte Frequenzspektrum $G(\varepsilon)$ des Wasserstoffs in Niobium schon eine sehr gute Näherung für das Frequenzspektrum sein. Dieses Spektrum kann mit dem semiempirischen von NAKAGAWA and WOODS²⁸ verglichen werden. Sie haben die Dispersionskurven von Nb gemessen und daraus das Frequenzspektrum, Abb. 10, berechnet. In dem Histogramm erscheinen drei Peaks bei $E_1^T = 23,6$, $E_2^T = 15,8$ und $E_3^T = 4,75$ MeV. Der

²⁸ Y. NAKAGAWA u. A. D. B. WOODS, Phys. Rev. Letters **11**, (Nr. 6) 271 [1963].

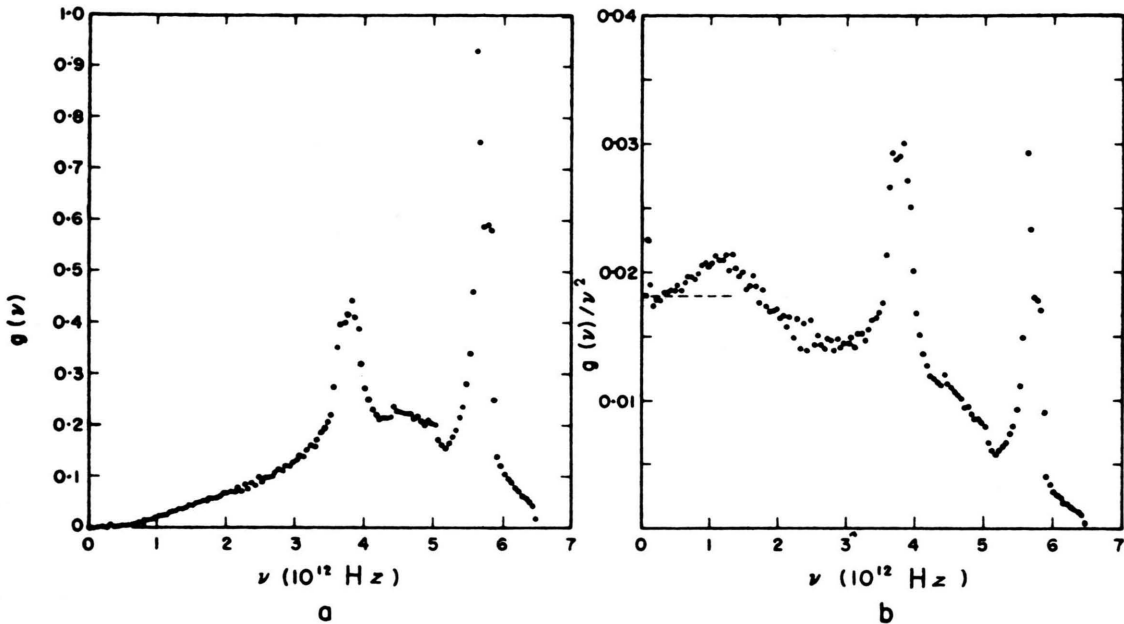
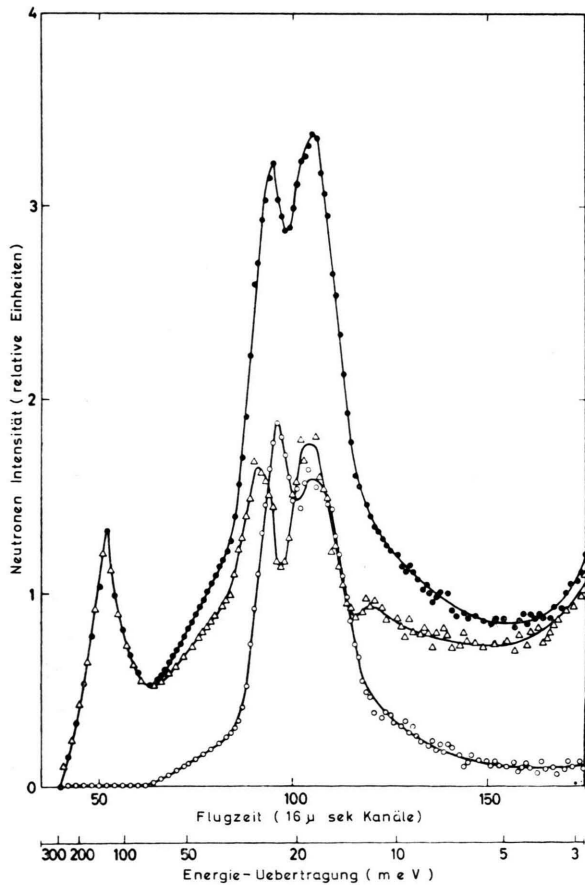


Abb. 10. Das Frequenzspektrum von Niobium (Y. NAKAGAWA u. A. D. B. WOODS, Phys. Rev. Letters **11**, (Nr. 6) 271 [1963]).



kleine Peak ist sicherlich von ähnlicher Natur wie in Vanadium. Das mit dem doping-Verfahren, Abb. 11 und 12, bestimmte allgemeine Frequenzspektrum zeigt Peaks bei $E_1^H = 25,9$, $E_2^H = 18,3$ und $E_3^H = 12$ meV. Die beiden ersten sind höher in der Energie als die semi-empirischen. Die Abweichung liegt auf jeden Fall außerhalb der Meßgenauigkeit. Bei der Transformation von $G(\varepsilon)$ in $g(\varepsilon)$ werden die gemessenen Peaks noch nach höheren Energien verschoben. Der Peak bei 12 meV ist in dem semi-empirischen Frequenzspektrum nicht enthalten. Dies bestätigt nur die Zweifel, die man in das semi-empirische Verfahren hat. Der Energiebereich bei 4 meV konnte wegen der Überlappung mit dem „quasi-elastischen“ Peak nicht analysiert werden.

Da der Wirkungsquerschnitt von Nb fast ausschließlich kohärent ist, kann an den Intensitätsverteilungen von Nb, NbH und NbH-Nb der Einfluß der Kohärenz gesehen werden. Die Peaks sind deutlich verschoben für die einzelnen Messungen. Dies kann ganz besonders für Nb und NbH gesagt werden, ein deutlicher Effekt für die Verzerrung des Spektrums durch Interferenzeffekte. Das zeigt natürlich sehr deutlich, daß Pulvermessungen auch nicht geeignet sind, das Frequenzspektrum herzuleiten. Die

Abb. 11. Die Intensitätsverteilung der an NbH_{0,03} (●) und Nb (○) unelastisch gestreuten kalten Neutronen. Die Differenz NbH_{0,03}—Nb ist mit (Δ) bezeichnet.

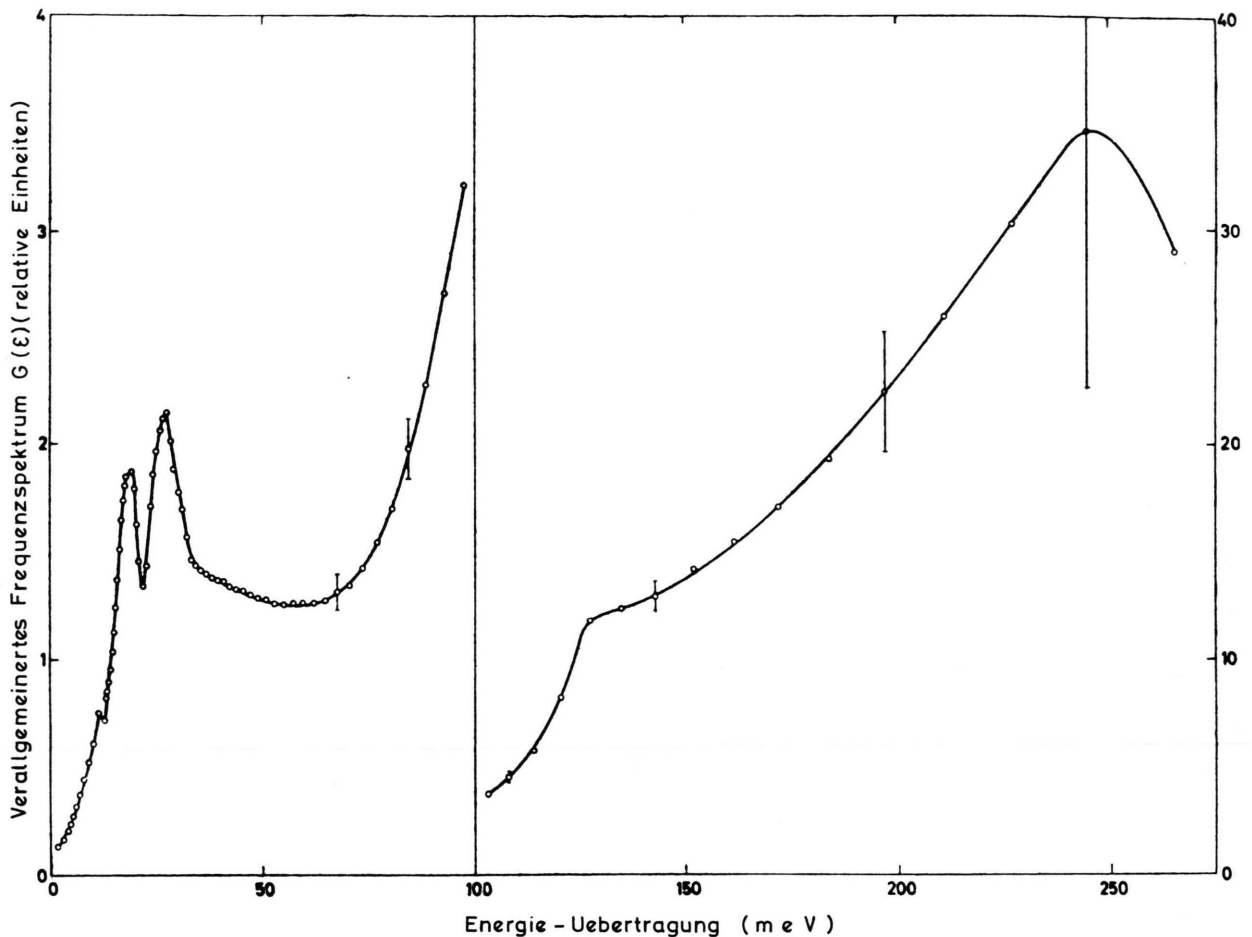


Abb. 12. Das verallgemeinerte Frequenzspektrum des Wasserstoffes in Niobium.

Interferenzeffekte treten hauptsächlich bei den höchsten und niedersten Frequenzen auf. Pulvermessungen können daher nur die Information in gewissen „Fensterbereichen“ liefern.

4.4. Die „quasi-elastische“ Streuung von Neutronen bei endlicher Lebensdauer der Schwingungszustände von Fremdatomen in Wirtsgittern

Bei der elastischen und unelastischen Streuung von Neutronen erhält man nicht nur Informationen über den DEBYE-WALLER-Faktor und die Eigenschwingungszustände in einem festen Körper, sondern auch über deren Lebensdauer. Eine endliche Lebensdauer führt zu einer Linienverbreiterung der unelastisch gestreuten Neutronengruppen. Nach KAZARNOVSKII und STEPANOV²⁹ können bei endlicher

Lebensdauer der lokalisierten Schwingungen quasi-elastische Streuprozesse auftreten. Endliche Lebensdauern oder Linienbreiten wurden denn auch bereits durch die Infrarotabsorption nachgewiesen. MIRLIN und RESHINA²⁴ ist es gelungen, die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite von H^- und D^- -Schwingungen in KCl und KBr nachzuweisen. Diese Linienbreite wird durch die anharmonische Kopplung der lokalisierten mit den kollektiven Schwingungszuständen des Wirtsgitters hervorgerufen. Hinsichtlich der oben erwähnten Infrarotabsorptionsmessungen an $KCl \cdot H^-$, wo eine natürliche Linienbreite von einigen meV gefunden wurde, ist es nicht sehr abwegig, auch für die lokalisierten Schwingungszustände des Wasserstoffs in Metallen eine endliche Lebensdauer anzunehmen, um die „quasi-

²⁹ M. V. KAZARNOVSKII u. A. V. STEPANOV, Sov. Phys.—JETP 20, (Nr. 1) 94 [1965].

elastische“ Streuung der Neutronen von 5 meV, wie sie in Abb. 13 gezeigt wird, zu erklären. Eine derartige Intensitätsverteilung könnte natürlich auch durch unelastische Streuung von Neutronen an sehr niederenergetischen Zuständen erklärt werden. Neuere Messungen weisen jedoch darauf hin, daß die Linienbreite stark temperaturabhängig ist, ein Zeichen für eine endliche Lebensdauer der Wasserstoffschwingungszustände. Im Rahmen dieser Arbeit soll nur gezeigt werden, welche Übereinstimmung mit den experimentellen Daten man bei der Annahme einer endlichen Lebensdauer der Wasserstoff-Eigenschwingungen erhalten kann.

Die Intensität der elastisch gestreuten Neutronen ist durch das asymptotische Verhalten von $\gamma(K, t \rightarrow \infty)$ bestimmt. Nach VINEYARD³⁰ und SCHOFIELD³¹ kann die Eigenkorrelationsfunktion $\gamma_s(K, t)$ für kleine und große Zeiten sehr gut durch folgenden Ausdruck angenähert werden:

$$\gamma_s(\mathbf{K}, t) = e^{-K^2 w(t)}, \quad (40)$$

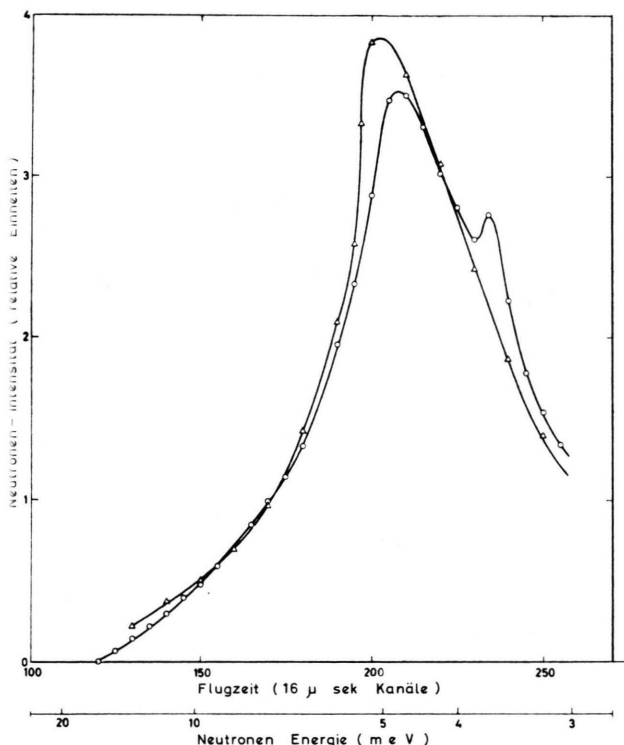


Abb. 13. Die Intensitätsverteilung der an Wasserstoff in $\text{VH}_{0,03}$ quasi-elastisch gestreuten kalten Neutronen.

³⁰ G. VINEYARD, Phys. Rev. **110**, (Nr. 5) 999 [1958].

und der Wirkungsquerschnitt als FOURIER-Transformierte von $\gamma_s(K, t)$ angestellt werden:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{k_f}{2\pi k_i} \sum_{\mathbf{r}} a_{\mathbf{r}}^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\varepsilon t} \gamma_s(K, t) dt. \quad (41)$$

In dieser Darstellung kann $\gamma_s(K, t)$ als zeitabhängiger DEBYE-WALLER-Faktor betrachtet werden, daher gibt es einen elastischen und quasi-elastischen Anteil bei der Streuung.

Für die Beschreibung der Bewegungszustände des Wasserstoffs in Wirtsgittern kann man sich $\gamma(K, t)$ in zwei Anteile aufgespalten denken, einen, der die Bandenfrequenzen und einen, der die lokalisierten Zustände beschreibt:

$$\gamma(\mathbf{K}, t) = \gamma_{\text{Band}}(\mathbf{K}, t) + \gamma_{\text{Lokal}}(\mathbf{K}, t). \quad (42)$$

Von den Arbeiten von VINEYARD³⁰ wissen wir, daß $\gamma_B(K, t)$ bereits seine asymptotische Form ($t \rightarrow \infty$) nach einigen mittleren Schwingungsperioden des Atoms annimmt, wohingegen $\gamma(K, t)$ lokal oszilliert. Die elastische Streuung wird deshalb durch den Mittelwert über einige Schwingungsperioden $\gamma_L(K, t) = \gamma_L(K, \infty)$ bestimmt. Wenn die lokalisierten Schwingungszustände endliche Lebensdauern haben, kann die Korrelationsfunktion die folgende Form annehmen:

$$\gamma(\mathbf{K}, t) = a_0 \gamma_B(\mathbf{K}, \infty) + \sum_i a_i e^{-t/\tau_i} \gamma_{Li}(\mathbf{K}, \infty) \quad (43)$$

und der Wirkungsquerschnitt auf folgende Form gebracht werden:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{k_f}{k_i} a^2 \cdot \left\{ a_0 \gamma_B(\mathbf{K}, \infty) + \sum_i a_i \gamma_{Li}(\mathbf{K}, \infty) \frac{1/\tau_i^2}{\varepsilon^2 + 1/\tau_i^2} \right\}. \quad (44)$$

Die von γ_{Li} herrührenden Streuintensitäten sind deshalb eine Summe von LORENTZ-Verteilungen mit den entsprechenden Gewichten a_i . Die Meßdaten können durch die Überlagerung zweier intensitätsgleicher LORENTZ-Verteilungen mit den Halbwertsbreiten $E_1 = 1,5$ meV und $E_2 = 3$ meV und einen Beitrag von 10% rein elastischer Streuung sehr gut angepaßt werden, wie aus Abb. 13 zu ersehen ist.

Dieses Ergebnis zeigt, daß bei der Deutung der quasi-elastischen Streuung von kalten Neutronen gegebenenfalls auch Beiträge zu berücksichtigen sind, die durch die endliche Lebensdauer der Schwingungs-

³¹ P. SCHOFIELD, Phys. Rev. Letters **4**, (Nr. 5) 239 [1960]. Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids 39 [1961], I.A.E.A., Wien.

zustände hervorgerufen werden. Dieser Effekt könnte sehr wohl bei der quasi-elastischen Streuung an Flüssigkeiten, und dies vor allem bei Wasser, der Fall sein, wo eine ausgeprägte behinderte Rotation bei ungefähr 60 meV existiert, die wohl eine endliche Lebensdauer haben kann. Messungen über die Temperaturabhängigkeit der quasi-elastischen Linie könnten eine Klärung dieser Frage bringen.

Zusammenfassung

Neben den bekannten Meßverfahren kann durch die unelastische Streuung von thermischen Neutronen an Fremdatomen in Wirtsgittern das „verallgemeinerte Frequenzspektrum“ des Wirtsgitters bestimmt werden, und dies für alle Substanzen, die mit Fremdatomen mit reinem, inkohärentem Wirkungsquerschnitt, wie H und V, angereichert werden können, d. h. also auch für Substanzen mit reinem kohärentem Wirkungsquerschnitt. Dazu muß die

Differenz der unelastischen Neutronenintensitäten zweier Messungen, nämlich mit dem verunreinigten und dem reinen Kristall, gebildet werden. Um aus dieser Differenz das „Frequenzspektrum“ des Wirtsgitters herzuleiten, muß unabhängig davon die Amplitudenabhängigkeit des Fremdatoms als Funktion der Wirtsgitterfrequenzen und der DEBYE-WALLER-Exponent des Fremdatoms im Wirtsgitter bestimmt werden. Da für Vanadium und Nickel das Frequenzspektrum unabhängig durch direkte Messungen bestimmt werden kann, ist es möglich, die Amplitudenabhängigkeit für einige Massenverhältnisse M_F/M_W (M_F = Masse des Fremdatoms, M_W = Masse des Wirtsgitteratoms) für kubisch raumzentrierte und kubisch flächenzentrierte Kristalle zu messen. Für die anderen Gitter muß die Amplitudenabhängigkeit berechnet werden. Trotzdem wird diese Methode wohl die genauesten Resultate liefern, da sonst keinerlei Annahmen eingehen und die Korrekturen zumindest in der harmonischen Näherung exakt sind.