

Die Neutronenspektroskopie als Methode zur Untersuchung der Dynamik adsorbierter Moleküle

Autor(en): **Verdan, G.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **41 (1968)**

Heft 5

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113903>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Die Neutronenspektroskopie als Methode zur Untersuchung der Dynamik adsorbierter Moleküle

von G. Verdán

Abteilung Experimentelle Neutronenphysik Euratom, C.C.R. Ispra, Italien,
und Laboratorium für Kernphysik, ETH, Zürich

(17. II. 68)

Abstract. The slow neutron scattering method has been used to study the dynamical behaviour of physically adsorbed H_2 , CH_4 , C_2H_2 and C_2H_4 molecules. According to the mobility of the adsorbed molecules, three different types of spectra have been observed: Adsorbed C_2H_2 at room temperature behaves like a two-dimensional gas. Its spectrum is similar to the corresponding free gas spectrum. Adsorbed H_2 and CH_4 at about $85^\circ K$ behave like two-dimensional liquids, their spectra show the typical broadening of the elastic line. The estimated values of the diffusion coefficient D are: $D = 1,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ for CH_4 on Merck-charcoal at $89^\circ K$, $D = 1,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ for CH_4 on Saran-charcoal at $82^\circ K$, $D = 1,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ for H_2 on Merck-charcoal at $85^\circ K$ and $D = 0,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ for H_2 on Saran-charcoal at $82^\circ K$. Adsorbed C_2H_4 at $85^\circ K$ shows still a slight broadening with a corresponding $D = 0,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ of the elastic peak. On the other hand C_2H_2 at $82^\circ K$ is adsorbed in a pseudolocalized film.

Surface heterogeneity causes a decrease of the relative elastic scattering intensity with increasing surface coverage.

No distinct inelastic peaks, corresponding to vibrational modes of the adsorbed molecules relative to the adsorbent surface have been observed.

Some proposals for further neutron scattering experiments are given.

I. Einleitung

Die schon seit einiger Zeit bekannte Möglichkeit, die Strukturen und die Dynamik der Atome und Moleküle in kondensierter Materie mit Hilfe der Streuung langsamer Neutronen zu untersuchen, ist seit dem Bau starker Neutronenquellen (Reaktoren, Beschleuniger) ausgiebig benutzt worden [1]. Die vorliegende Arbeit stellt eine Anwendung dieser Methode zur Bestimmung der Dynamik physikalisch adsorbierter Moleküle dar. Die beiden klassischen Methoden zur Untersuchung der Adsorption, nämlich die Bestimmung der Adsorptionsisothermen und die Messung der Adsorptionswärmen [2, 3, 4] ergeben keine direkte Informationen über die Dynamik der Sorbendmoleküle¹⁾.

Erst mit den seit etwa 1950 angewandten Kern- und Elektron-Spin-Resonanzverfahren [5] und mit Hilfe der Infrarot- [6] und Ramanspektroskopie können Bewegungen einzelner adsorbierter Moleküle untersucht werden. Im Gegensatz zu den Infrarot- und Ramanmessungen, ist die Methode der Neutronenspektroskopie jedoch nicht durch Auswahlregeln eingeschränkt. Ferner können mit kalten Neutronen

¹⁾ Zur Nomenklatur: Das zu adsorbierende Gas wird Sorbend genannt. Den Festkörper als Träger der Sorbendmoleküle nennt man Adsorbens.

($E_n < 5$ meV) leicht kleinste Energieübergänge quantisierter Schwingungszustände beobachtet werden, was mit Hilfe der Infrarot- oder Ramanspektroskopie nur unter grossen experimentellen Schwierigkeiten möglich ist.

Bis jetzt sind zwei weitere Arbeiten, in denen die Neutronenstreutechnik zur Untersuchung adsorbierter Moleküle angewandt wurde, publiziert worden: BOUTIN und PRASK [7] untersuchten die Dynamik adsorbierter Wasserdampfmoleküle und TODIREANU [8] die Dynamik adsorbierter Äthylenmoleküle. Die von uns gemessenen Neutronenstreuenspektren werden in der vorliegenden Arbeit im wesentlichen auf folgende Fragen hin interpretiert:

- Können die Schwingungsfrequenzen der adsorbierten Moleküle relativ zur Adsorbensoberfläche beobachtet werden?
- Sind die adsorbierten Moleküle in den untersuchten Sorbend-Adsorbenssystemen an einen festen Ort gebunden, oder diffundieren sie längs der Adsorbensoberfläche? Im ersten Fall spricht man von lokalisierter Adsorption [9, 10], im zweiten Fall von einem zweidimensionalen mobilen Film [11, 2].
- Wie stark weicht die unelastische Neutronenstreuintensität von der der freien Sorbendgase ab. Dazu vergleichen wir die gemessenen Spektren mit den nach dem KRIEGER-NELKIN-Modell theoretisch berechneten Spektren [12].

Zur Untersuchung der inneren Schwingungen adsorbierter Moleküle ist das Auflösungsvermögen unseres Spektrometers nicht ausreichend. Mit verbesserten, intensitätsstarken Spektrometern können Linienverschiebungen prinzipiell beobachtet werden.

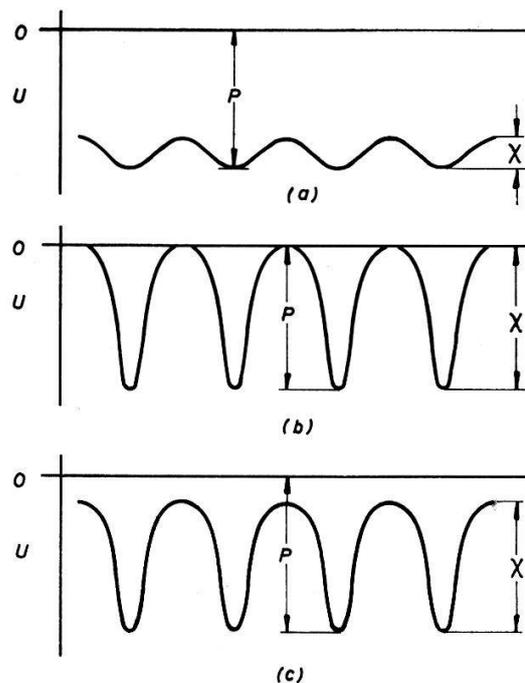
Die ersten Messergebnisse wurden bereits mitgeteilt [13].

II. Theorie

1. Modelle der Adsorption

Treffen Gasatome oder Moleküle auf die Oberfläche eines Festkörpers auf, werden sie entweder sofort reflektiert oder sie bleiben eine gewisse Zeitlang an der Phasengrenze haften. Die relative Anzahl von Reflexionen ist, ausgenommen für die leichtesten Gase oder bei sehr hohen Temperaturen, sehr klein. Die Konzentration der Gaspartikel an der Oberfläche ist deshalb stets grösser als in den angrenzenden Gas- und Festkörperphasen. Dieses Phänomen nennt man Sorption. Wenn die sorbierten Moleküle nicht in die Festkörperphase eindringen können, das heisst wenn keine Absorption stattfindet, liegt sogenannte Adsorption vor. Je nach Art der wirksamen Bindungskräfte unterscheidet man zwischen Chemisorption (chemische Adsorption) und physikalischer Adsorption. Bei Chemisorption bildet das adsorbierte Molekül mit den Oberflächenatomen eine chemische Verbindung. Die entsprechenden Bindungskräfte entstehen durch Elektronenübergang zwischen Sorbend und Adsorbens. Dieser Vorstellung entsprechend ist die Oberflächenbelegung auf eine monomolekulare Schicht beschränkt. Bei physikalischer Adsorption sind intermolekulare Kräfte, das heisst Van-der-Waals-Kräfte für die Bindung der Sorbendmoleküle an das Adsorbens verantwortlich. Die Adsorptionswärmen bei physikalischer Adsorption sind im allgemeinen kleiner als bei Chemisorption. Weitere typische Unterschiede zwischen den zwei Typen von Adsorption sind von YOUNG und CROWELL [3] diskutiert worden. Im folgenden beschränken wir uns auf die Beschreibung der physikalischen Adsorption.

Die Schichtdicke der physikalisch adsorbierten Moleküle kann im Prinzip mehrere Moleküldurchmesser betragen. Nur bei bestimmten Sorbend-Adsorbenskombinationen und vor allem bei einem relativ zum Sättigungsdruck des Sorbenden kleinen Gleichgewichtsdruck ist die Belegung der Adsorbensoberfläche auf eine monomolekulare Schicht beschränkt. Messungen wie die vorliegenden, die vor allem Informationen über den Einfluss der Sorbend-Adsorbens-Wechselwirkungen auf die Dynamik der Sorbendmoleküle geben sollen, sind unter Bedingungen auszuführen, die keine multi-molekulare Belegung ergeben.



Figur 1

Schematischer Potentialverlauf längs der Adsorbensoberfläche.

(a) zweidimensionaler mobiler Film, (b) lokalisierter Film, (c) pseudolokalisierter Film.

Durch die heterogene Oberflächenstruktur des Adsorbens ist das Adsorptionspotential nicht ortsunabhängig, sondern besitzt vielmehr einen durch Maxima und Minima charakterisierten periodischen Verlauf. In Figur 1 sind die drei verschiedenen Möglichkeiten skizziert. Die Ordinate U stellt das Adsorptionspotential zwischen dem Gasmolekül und irgendeinem Punkt der Oberfläche dar. χ ist die Höhe der Potentialbarriere. Ein in der zweidimensionalen Phase adsorbiertes Molekül befindet sich somit energetisch innerhalb der Fläche, begrenzt nach oben durch die Ordinate $U = 0$ und nach unten durch die Wellenlinie. Figur 1a ($P \gg \chi$) zeigt den Potentialverlauf für einen mobilen adsorbierten Film. Besitzt das adsorbierte Molekül eine mittlere thermische Energie kT grösser als χ , kann es sich innerhalb des energetischen Kontinuums der zweidimensionalen Phase frei bewegen. Figur 1b ($P = \chi$) zeigt die Bedingung für einen lokalisierten Film. Abgesehen von einer sehr kleinen quantenmechanischen Wahrscheinlichkeit für die Durchdringung der Potentialbarriere, kann ein adsorbiertes Molekül nur durch Desorption in die Gasphase und anschließende Resorption den Ort an der Oberfläche wechseln. Diese beiden Typen der Adsorption sind jedoch in

Wirklichkeit nicht scharf getrennt. Ist, wie Figur 1c zeigt, χ nur wenig kleiner als P , können sich die adsorbierten Moleküle innerhalb des zweidimensionalen Films bewegen, ein grosser Teil der Moleküle wird sich jedoch wie in einem lokalisierten Film verhalten. ROSS und OLIVIER nennen diese Art der Adsorption pseudo-lokalisiert.

Das Verhältnis χ/P bestimmt also im wesentlichen den Typ der Adsorption. Diese beiden Grössen sind temperaturunabhängig und werden nur vom Sorbend-Adsorbenssystem bestimmt.

Das Verhältnis der «mobilen» zu den «lokalisierten» Molekülen kann wie folgt abgeschätzt werden [4]:

$$N_m/N_l \approx (e^{-\chi/kT} - e^{-P/kT}) / (1 - e^{-\chi/kT}) . \quad (1)$$

Dabei nimmt man für die kinetische Energie der Sorbendmoleküle eine Boltzmannverteilung an.

Die Erfahrung zeigt nun [4], dass bei physikalischer Adsorption der Typ der rein lokalisierten Adsorption nicht existiert. In den meisten Fällen ist χ viel kleiner als P . Bei genügend tiefen Temperaturen jedoch bilden die adsorbierten Moleküle, selbst für den in Figur 1a skizzierten Potentialverlauf, einen pseudolokalisierten Film. Diese Aussage folgt direkt aus Formel (1). Für $kT \ll \chi$ und $kT \ll P - \chi$ gilt:

$$N_m/N_l \approx e^{-\chi/kT} . \quad (2)$$

ROSS und OLIVIER [4] weisen darauf hin, dass mit Hilfe der klassischen Methoden der Isothermenanalyse die beiden Modelle (lokalisierter und mobiler Film) für ein bestimmtes Sorbend-Adsorbenssystem theoretisch unterschieden werden können. In der Praxis ist die Unterscheidung meistens jedoch unmöglich, da keine direkte Kenntnis der Adsorptionsfrequenzen vorliegt. Aufgrund der charakteristischen Form der Neutronenstreuungsspektren kann diese Frage leicht entschieden werden. Ferner ist es prinzipiell möglich, auch die Vibrationsfrequenzen der relativ zur Adsorbensoberfläche sich bewegenden adsorbierten Moleküle zu bestimmen.

Bei lokalisierter oder quasilokalisierter Adsorption der Moleküle müssen die Neutronenstreuungsspektren einen rein elastischen Peak aufweisen. Der unelastische Teil dieser Spektren sollte eine festkörperähnliche Frequenzverteilung mit einem relativ steilen Intensitätsabfall im «hoch»-energetischen Teil des Spektrums zeigen.

Bei Bildung eines mobilen Films hingegen sollten die Streuspektren den Gas- oder Flüssigkeitsspektren der Sorbendmoleküle ähnlich sein. Ein mehr oder weniger ausgeprägter quasielastischer Peak im elastischen Teil und ein Rotationsspektrum im unelastischen Teil der Neutronenspektren sind dafür charakteristisch. Im nächsten Paragraphen ist die Theorie der Neutronenstreuung im Hinblick auf diese Fallunterscheidung dargestellt.

2. Neutronenstreuungstheorie

Eine Theorie der Neutronenstreuung existiert weder für einen zweidimensionalen mobilen Film, noch für ein zweidimensionales Gitter mit zusätzlichen Bindungskräften normal zur Fläche. Wir sind deshalb gezwungen, auf einfache Modelle zurückzugreifen, deren Neutronenspektren man kennt und die wenigstens teilweise die Eigenschaften der in § II.1 diskutierten Adsorptionsmodelle wiedergeben.

a) Neutronenstreuung an lokalisiert adsorbierten Molekülen

Die einfachste Modellvorstellung für ein lokalisiert oder pseudolokalisiert adsorbiertes Molekül ist der harmonische Oszillator. Wir treffen dabei folgende Annahmen:

1. Die adsorbierte Gasmenge ist auf eine monomolekulare Schicht beschränkt, d. h. jedem Potentialtopf ist höchstens ein Sorbendmolekül zugeordnet.
2. Alle Adsorptionspotentiale sind gleich (ideal homogenes Adsorbens).
3. Es existiert keine Sorbend-Sorbendwechselwirkung, d. h. die einzelnen Oszillatoren sind entkoppelt.
4. Die Adsorptionspotentiale sind harmonisch.

Durch spezielle Wahl der Sorbend-Adsorbenssysteme kann die erste Annahme erfüllt werden. Die übrigen Annahmen jedoch sind in Wirklichkeit nie erfüllt. Die Potentiale aller realen Adsorbentien sind wegen immer vorhandener Fehlernungen nie gleich für alle Punkte der Oberfläche. Indem man anstelle eines einzelnen Potentials eine Potentialverteilung annimmt, kann diese Oberflächenheterogenität berücksichtigt werden. Die stets vorhandene Sorbend-Sorbendwechselwirkung halten wir möglichst klein, indem wir die Messungen an Systemen kleiner Oberflächenbelegung θ durchführen. Der Einfluss der Potential-Anharmonizität nimmt mit steigender Temperatur zu. Die Störung ist um so kleiner, je besser die Ungleichung $kT \ll \chi$ erfüllt ist.

Trotz der vielen Einschränkungen dieses Oszillatormodells erklärt es wenigstens qualitativ recht gut die zu erwartenden Neutronenspektren bei lokalisierter Adsorption.

Der zweifach differentielle Wirkungsquerschnitt für die Streuung langsamer Neutronen an einem harmonischen, isotropen Oszillator wurde 1936 erstmals von FERMI [14] berechnet. In der Schreibweise TURCHIN's [15] erhält man:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \langle a^2 \rangle \frac{k_f}{k_0} \sum_{n'=0}^{\infty} \left\{ \frac{n! n'!}{2^{|n-n'|}} e^{-\chi^2 b^2/2} (\chi^2 b^2)^{|n'-n|} [F_{nn'}(\chi^2 b^2)]^2 \delta(\varepsilon + \hbar\omega(n' - n)) \right\} \quad (3)$$

mit

$$F_{nn'}(\chi^2 b^2) = \begin{cases} \sum_{\nu=0}^n \frac{(-\chi^2 b^2)^\nu}{2^\nu \nu! (n-\nu)! (n-n'+\nu)!} : n' \leq n \\ \sum_{\nu=0}^{n'} \frac{(-\chi^2 b^2)^\nu}{2^\nu \nu! (n-\nu)! (n'-n+\nu)!} : n' \geq n \end{cases} \quad (3a)$$

und

$$b^2 = \hbar/M\omega \quad (3b)$$

Dabei haben die Symbole folgende Bedeutung:

$\langle a^2 \rangle$	Mittelwert (über alle Isotopen und Spinzustände) des Quadrates der Streulänge Es gilt: $\langle a^2 \rangle = a_{koh}^2 + a_{inkoh}^2$.
k_0, k_f	Wellenvektoren der einfallenden und gestreuten Neutronen.
$\chi = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_0$	Vom Oszillator ans Neutron übertragener Impuls.
n, n'	Quantenzahlen des Oszillators vor und nach der Neutronenstreuung.
$\varepsilon = E_f - E_0$	Vom Oszillator ans Neutron übertragene Energie.
ω	Frequenz des Oszillators.
b^2	Quadrat der Amplitude des Oszillators im Grundzustand ($n = 0$).
M	Masse des Moleküls.

Die Wahrscheinlichkeit, dass bei der Temperatur T das n -te Niveau des Oszillators angeregt ist, beträgt:

$$p_n(\omega) = e^{-n\hbar\omega/kT} (1 - e^{-\hbar\omega/kT}). \quad (4)$$

Bei genügend tiefen Temperaturen sind deshalb nur der Grundzustand ($n = 0$) und der erste angeregte Zustand ($n = 1$) besetzt.

Berücksichtigt man diese Tatsache, so erhält man für den elastischen Wirkungsquerschnitt ($n' = n; n = 0,1$):

$$\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} = \langle a^2 \rangle [p_0(\omega) + p_1(\omega) \left(1 - \frac{\kappa^2 b^2}{2}\right)^2] e^{-\kappa^2 b^2/2}. \quad (5)$$

Vernachlässigt man den Anteil der elastischen Neutronenstreuung vom ersten angeregten Zustand ($\exp(-\hbar\omega/kT) \ll 1$), so verhält sich der elastische Wirkungsquerschnitt proportional zum DEBYE-WALLER-Faktor $\exp(-\kappa^2 b^2/2)$. Bei festgelegter Eingangsenergie E_0 der Neutronen ist κ^2 für elastische Streuung eine Funktion des Streuwinkels α :

$$\kappa^2 = 4 k_0^2 \sin^2 \frac{\alpha}{2} = \frac{8 m}{\hbar^2} E_0 \sin^2 \frac{\alpha}{2}. \quad (6)$$

Wir könnten deshalb im Prinzip die Oszillatorfrequenz aus dem Verhältnis der elastischen Streuintensität bei zwei verschiedenen Streuwinkeln bestimmen. Es gilt:

$$\frac{I_e(\alpha_1)}{I_e(\alpha_2)} = \frac{\exp(-\kappa_1^2 b^2/2)}{\exp(-\kappa_2^2 b^2/2)} \quad (7)$$

und aus (3b), (6) und (7) folgt schliesslich:

$$\omega = \frac{4 E_0}{\hbar \mu} \frac{\sin^2(\alpha_2/2) - \sin^2(\alpha_1/2)}{\ln(I_e(\alpha_1)/I_e(\alpha_2))} \quad (8)$$

mit

$$\mu = \frac{M}{m}. \quad (8b)$$

Der nach Gleichung (8) erhaltene Wert für ω ist aber nur dann gleich der «Adsorptionsfrequenz» normal zur Oberfläche, wenn der κ -Vektor normal zur Adsorbensoberfläche oder der Oszillator isotrop ist. Bei unseren Streuproben ist aber keine der beiden Bedingungen erfüllt. Die Orientierung der Oberfläche relativ zum κ -Vektor ist bei polykristallinen Adsorbentien zufällig und die Anisotropie des Adsorptionspotentials bewirkt andere Oszillatorfrequenzen parallel als normal zur Oberfläche.

Der nach Gleichung (8) formal berechnete Wert ω ist deshalb ein Mittelwert $\bar{\omega}$ der verschiedenen Oszillatorfrequenzen. Die Mittelung des DEBYE-WALLER-Faktors in Gleichung (5) über alle Oberflächenorientierungen ergibt nämlich:

$$\langle e^{-\kappa^2 b^2/2} \rangle_{\Omega} = e^{-(\hbar \kappa^2/2M)(1/\bar{\omega})} = \langle e^{-(\hbar \kappa^2/2M)(\mathbf{u} \mathcal{F}^{-1} \mathbf{u})} \rangle_{\Omega} \quad (9)$$

\mathbf{u} ist der Einheitsvektor in Richtung von κ und \mathcal{F}^{-1} ist der reziproke Frequenztensor des Oszillators. Bei kleinem DEBYE-WALLER-Exponenten darf die Mittelung in guter Näherung im Exponenten vorgenommen werden, das heisst

$$e^{-(\hbar \kappa^2/2M)(1/\bar{\omega})} = e^{-(\hbar \kappa^2/2M) \langle (\mathbf{u} \mathcal{F}^{-1} \mathbf{u}) \rangle_{\Omega}}. \quad (10)$$

Berücksichtigt man, dass die Frequenzen parallel zur Adsorbensoberfläche entartet sind, so erhält man aus Gleichung (10):

$$\frac{1}{\bar{\omega}} = \frac{2}{3 \omega_{\parallel}} + \frac{1}{3 \omega_{\perp}} \quad (11)$$

$\bar{\omega}$ nimmt somit stets Werte zwischen ω_{\parallel} und ω_{\perp} an.

Den zweifach differentiellen Wirkungsquerschnitt für unelastische Neutronenstreuung am Oszillator erhält man aus Gleichung (3) durch Einsetzen der Quantenzahlen $n = 1$ und $n' = 0$. Wegen der Anisotropie spaltet der räumliche Oszillator in drei lineare Oszillatoren auf:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \langle a^2 \rangle \frac{k_f}{k_0} e^{-(\hbar \kappa^2/2M)(\mathbf{u} \mathcal{F}^{-1} \mathbf{u})} \sum_{i=1}^3 p_1(\omega_i) \frac{\kappa_i^2 b_i^2}{2} \delta(\varepsilon - \hbar \omega_i) . \quad (12)$$

Die Mittelung über alle Oberflächenorientierungen ist nicht genau durchführbar. Die Näherung

$$\left\langle e^{-(\hbar \kappa^2/2M)(\mathbf{u} \mathcal{F}^{-1} \mathbf{u})} \frac{\kappa_i^2 b_i^2}{2} \right\rangle_{\Omega} \approx e^{-(\hbar \kappa^2/2M)\langle (\mathbf{u} \mathcal{F}^{-1} \mathbf{u}) \rangle_{\Omega}} \left\langle \frac{\kappa_i^2 b_i^2}{2} \right\rangle_{\Omega} \quad (13)$$

eingesetzt in Gleichung (12) ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \langle a^2 \rangle \frac{k_f}{k_0} e^{-(\hbar \kappa^2/2M\bar{\omega})} & \left(p_1(\omega_{\parallel}) \frac{\hbar \kappa^2}{3 M \omega_{\parallel}} \delta(\varepsilon - \hbar \omega_{\parallel}) \right. \\ & \left. + p_1(\omega_{\perp}) \frac{\hbar \kappa^2}{6 M \omega_{\perp}} \delta(\varepsilon - \hbar \omega_{\perp}) \right) . \end{aligned} \quad (14)$$

Die δ -Funktionen in Gleichung (14) stellen das Gesetz der Energieerhaltung dar. Die Endenergie der gestreuten Neutronen ist bestimmt durch die Anfangsenergie E_0 und die vom Molekül (Oszillator) ans Neutron übertragene Energie $\hbar \omega$. Das Spektrum der gestreuten Neutronen ist also diskret und besteht aus einer elastischen und zwei unelastischen Linien. Die Adsorptionsfrequenzen können direkt aus den unelastischen Linien bestimmt werden. Das Oszillatormodell vermag jedoch die Neutronenspektren nur unvollständig wiederzugeben, da dabei Molekülrotationen und -vibrationen unberücksichtigt bleiben. Den Einfluss der inneren Vibrationen darf man im allgemeinen vernachlässigen, da bei den Messtemperaturen praktisch nur deren Grundzustand besetzt ist ($\hbar \omega_{vib} \approx 100$ meV bis 400 meV). Höhere Rotationsniveaus sind hingegen selbst bei 80°K besetzt und können durch Energieübertragung an die Neutronen einen beträchtlichen Beitrag an die unelastische Streuintensität ergeben.

b) Neutronenstreuung an Molekülen in einem mobilen Film

Ein mobiler Film adsorbierter Moleküle kann am ehesten mit einem zweidimensionalen Gas oder einer zweidimensionalen Flüssigkeit verglichen werden. Die Theorie der Streuung niederenergetischer Neutronen an Flüssigkeiten und Gasen wurde in der grundlegenden Arbeit von VAN HOVE [16] entwickelt. Nach dieser Arbeit kann der zweifach differentielle Streuquerschnitt durch eine vierdimensionale Raum- und Zeit-Fouriertransformation der Korrelationsfunktion dargestellt werden. Die Berechnung dieser Korrelationsfunktion ist aber in der Praxis nur für wenige idealisierte Fälle möglich.

Betrachtet man hingegen die adsorbierten Moleküle als frei, das heisst vernachlässigt man die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen und nimmt man an, dass die Translationen, Vibrationen und Rotationen der Moleküle ungekoppelt sind, kann der für das vorliegende Experiment besonders günstige Formalismus von ZEMACH und GLAUBER [17] angewandt werden. In seiner allgemeinen Form lautet der zweifach differentielle Wirkungsquerschnitt:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{1}{2\pi} \frac{k_f}{k_0} \sum_{\nu\nu'} a_\nu a_{\nu'} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\varepsilon t/\hbar} \langle \chi_{\nu\nu'} \rangle_T dt \quad (15)$$

mit

$$\langle \chi_{\nu\nu'} \rangle_T = \left(\sum_i \chi_{\nu\nu'}^i e^{-E_i/kT} \right) / \left(\sum_i e^{-E_i/kT} \right) \quad (15a)$$

und

$$\chi_{\nu\nu'}^i = \langle \psi_i | \exp(i \boldsymbol{\kappa} \mathbf{r}_\nu(t)) \exp(-i \boldsymbol{\kappa} \mathbf{r}_{\nu'}(0)) | \psi_i \rangle \quad (15b)$$

ψ_i ist die Wellenfunktion des Moleküls, E_i der entsprechende Energieeigenwert. Die Summation der Erwartungswerte $\chi_{\nu\nu'}^i = \langle \dots \rangle$ erfolgt entsprechend der thermischen Besetzung der Anfangszustände ψ_i . $\mathbf{r}_\nu(t)$ ist der Ortsvektoroperator des ν -ten Streukerns. Die Summation erfolgt über alle Streukerne des Moleküls, wobei $\nu = \nu'$ den Anteil der direkten Streuung ($a_{\nu\nu} = a_{koh}^2 + a_{inkoh}^2$); $\nu \neq \nu'$ hingegen den Anteil der kohärenten Interferenzstreuung ($a_{\nu\nu'} = a_{koh}^\nu a_{koh}^{\nu'}$) ergibt.

KRIEGER und NELKIN [12] haben den Formalismus von ZEMACH und GLAUBER übernommen und die Erwartungswerte $\langle \chi_{\nu\nu'} \rangle_T$, unter Anwendung des SACHS und TELLERSchen Massentensorkonzepts [18], für beliebige, freie Moleküle berechnet. Diese Methode ist unter folgenden Voraussetzungen anwendbar:

- Die Neutronenenergie ist klein gegenüber dem Schwellwert zur Anregung von Molekülvibrationen, aber gross im Vergleich zum Abstand der Rotationsniveaus. ($\hbar \omega_{vib} \gg E_0 \gg B$; B : Rotationskonstante).
- Die Temperatur des Molekülsgases ist viel grösser als B .

Für die direkte Streuung lautet dann die Wirkungsquerschnittsformel:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{k_f}{k_0} \sum_\nu \langle a_\nu^2 \rangle \left[\frac{\bar{M}_\nu}{2\pi \hbar^2 k T \kappa^2} \right]^{1/2} e^{-\kappa^2 \gamma_\nu} \exp \left[- \frac{\bar{M}_\nu}{2 \hbar k T \kappa^2} \left(\varepsilon + \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2 \bar{M}_\nu} \right)^2 \right]. \quad (16)$$

Diese Formel ist bis auf den Exponentialterm $\exp(-\kappa^2 \gamma_\nu)$ identisch mit der von ZEMACH und GLAUBER [17] abgeleiteten Formel für monoatomare Gase. Anstelle der Atommasse M steht in Gleichung (16) jedoch eine modifizierte, effektive Kernmasse \bar{M}_ν . \bar{M}_ν berechnet man aus dem reziproken SACHS-TELLER-Massentensor des ν -ten Kerns, durch geeignete Mittelung über alle möglichen Molekülorientierungen.

$$\bar{M}_\nu = 2 m / (\lambda_1 + \lambda_2) \quad (17)$$

mit

$$\lambda_1 = \sqrt{\frac{1}{a} - 1} \quad (17a)$$

$$\lambda_2 = 2 \left(\frac{b}{a} \right) \quad (17b)$$

wobei

$$\begin{aligned} a &= \langle (1 + m (\mathbf{u} \mathfrak{M}_\nu^{-1} \mathbf{u}))^{-2} \rangle_\Omega \\ b &= \langle \frac{1}{2} m (\mathbf{u} \mathfrak{M}_\nu^{-1} \mathbf{u}) (1 + m (\mathbf{u} \mathfrak{M}_\nu^{-1} \mathbf{u}))^{-2} \rangle_\Omega \end{aligned} \quad (17c)$$

\mathbf{u} ist ein willkürlicher Einheitsvektor, m die Neutronenmasse und \mathfrak{M}^{-1} der reziproke Massentensor [18] mit den Komponenten²⁾:

$$\{\mathfrak{M}^{-1}\}_{ii} = \frac{r_j^2}{I_k} + \frac{r_k^2}{I_j} + \frac{1}{M_{mol}} \quad (18)$$

r_j, r_k sind die Koordinaten des Kerns, I_k, I_j die axialen Trägheitsmomente des Gesamtmoleküls und M_{mol} die Molekularmasse.

Der Exponentialterm $\exp(-\kappa^2 \gamma_\nu)$ in Gleichung (16)

$$\text{mit} \quad \gamma_\nu = \sum_\lambda \frac{(c_\nu^{(\lambda)})^2}{6 \omega_\lambda} \quad \text{und der Nebenbedingung} \quad (19)$$

$$\sum M_\nu (c_\nu^{(\lambda)})^2 = 1 \quad (19a)$$

beschreibt den Einfluss der Nullpunktvibrationen. $C_\nu^{(\lambda)}$ ist gleich dem Betrag des Amplitudenvektors des ν -ten Kerns und der Eigenschwingung λ ; ω_λ ist die Frequenz der Eigenschwingung λ .

Einer Behinderung der Translation kann nachträglich Rechnung getragen werden, indem man die freie Translation durch Diffusion ersetzt.

Das einfachste Diffusionsmodell ist von VINEYARD [19] vorgeschlagen worden. Er berechnet nach VAN HOVE [16] den Neutronenstreuquerschnitt für eine Eigenkorrelationsfunktion $G_s(\mathbf{r}, t)$, die der makroskopischen Diffusionsgleichung genügt:

$$\frac{\partial}{\partial t} G_s(\mathbf{r}, t) = D \nabla^2 G_s(\mathbf{r}, t). \quad (20)$$

Als Resultat erhält man eine Lorentzverbreiterung der Linie elastisch gestreuter Neutronen (quasi-elastische Streuung):

$$\frac{d^2 \sigma_{el}}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{\langle a^2 \rangle}{\pi \hbar} \frac{\hbar_f}{k_0} \frac{\kappa^2 D}{(\kappa^2 D)^2 + (\varepsilon/\hbar)^2}. \quad (21)$$

Die Halbwertsbreite der Lorentzverteilung für ein festes κ beträgt:

$$\Delta\varepsilon = 2 \hbar \kappa^2 D. \quad (22)$$

Aus den Ideen von BROCKHOUSE [20] entwickelten SINGWI und SJÖLANDER [21] ein verfeinertes Modell mit sogenannter Sprungdiffusion. Diesem Modell liegt die Idee zugrunde, dass das Molekül während einer mittleren Zeit τ_0 eine Oszillationsbewegung ausführt, um dann während der mittleren Zeit τ_1 zu diffundieren. Der Diffusionskoeffizient D ist dann gegeben durch:

$$D = \frac{R^2 + l^2}{6 (\tau_0 + \tau_1)}. \quad (23)$$

²⁾ Legt man eine Koordinatenachse durch den ν -ten Atomkern und wählt man als Koordinatenursprung den Molekülschwerpunkt, so kann \mathfrak{M}_ν^{-1} diagonalisiert werden [18].

R^2 ist das mittlere Amplitudenquadrat der Oszillationsbewegung und l^2 das mittlere Quadrat der Sprungdistanz. Dieses Modell entspricht recht gut der Vorstellung einer zweidimensionalen Flüssigkeit. Falls $\tau_1 \ll \tau_0$ ist, lautet die Formel für den zweifach differentiellen Neutronenwirkungsquerschnitt:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{\langle a^2 \rangle}{\pi \hbar} \frac{k_f}{k_0} e^{-2W} \frac{f(\kappa)}{[f(\kappa)]^2 + (\varepsilon/\hbar)^2} \quad (24)$$

mit

$$f(\kappa) = \frac{1}{\tau_0} \left(1 - \frac{e^{-2W}}{1 + \kappa^2 D \tau_0} \right) \quad (24a)$$

und

$$2W = \frac{1}{6} \kappa^2 R^2 \quad (24b)$$

$2W$ ist der DEBYE-WALLER-Exponent für die Oszillationsbewegung. Die Halbwertsbreite der Lorentzverteilung beträgt somit:

$$\Delta\varepsilon = 2 \hbar f(\kappa). \quad (25)$$

Für $\tau_1 \gg \tau_0$ erhält man dieselben Formeln wie nach der einfachen Diffusionstheorie (Gleichungen (21), (22)). Integriert man Gleichung (21) und (24) über ein Energieintervall ΔE ($\Delta E > \Delta\varepsilon$) um den Eingangswert $\varepsilon = 0$, so sieht man leicht, dass für einfache Diffusion (Gleichung (21)) die quasielastische Streuintensität unabhängig vom Streuwinkel ist, während für Sprungdiffusion mit $\tau_1 \ll \tau_0$ die Intensität über den DEBYE-WALLER-Faktor e^{-2W} winkelabhängig ist. Es sollte also möglich sein, durch Messungen bei verschiedenen Streuwinkeln zu entscheiden, ob kontinuierliche oder Sprungdiffusion dem untersuchten Sorbend-Adsorbenssystem besser entspricht³⁾.

Schliesslich sei hier noch bemerkt, dass wir uns bei der Gegenüberstellung der Modelle des lokalisierten und des mobilen Films immer vergegenwärtigen müssen, dass an einem realen Sorbend-Adsorbenssystem gemäss Gleichung (1) immer ein «Gemisch» der beiden Adsorptionsarten vorhanden ist. Im Experiment sollte man also Eigenschaften der beiden Modelle nebeneinander erkennen.

III. Experimentelle Methoden

1. Wahl und Herstellung der Probensubstanzen

a) Adsorbentien

Unter den verschiedenen möglichen Adsorbentien (Aktivkohle, Silikagel, Aluminiumoxyd usw.) wurde Aktivkohle ausgewählt. Das Verhältnis Adsorptionsvermögen zu Neutronenstreuung ist bei Aktivkohle um einen Faktor drei bis fünf besser als bei den anderen Adsorbentien. Damit kann das Signal zu Untergrund-Verhältnis bei allen Meßserien möglichst gross gehalten werden. Um den Einfluss der Oberflächenheterogenität auf die Form unserer Neutronenspektren zu untersuchen, werden zwei verschiedene Typen von Aktivkohle für die Messungen verwendet: Einerseits eine

³⁾ Unsere Experimente wurden alle mit einem Streuwinkel von 90° durchgeführt, so dass diese Frage anhand dieses Kriteriums nicht entschieden werden kann. Die starke Temperaturabhängigkeit der quasielastischen Streuintensität (Fig. 11 und Fig. 12) zeigt jedoch eindeutig, dass das einfache Diffusionsmodell die Resultate nicht erklären kann.

handelsübliche Aktivkohle⁴⁾ mit einer spezifischen Oberfläche von ca. 1100 m²/g und andererseits eine selbst hergestellte SARAN-Aktivkohle mit einer spezifischen Oberfläche von ca. 680 m²/g. Die letztere, welche nach DACEY [22] eine besonders homogene Oberfläche besitzt, wurde wie folgt hergestellt:

Saran-Resin-F-242-L-Pulver⁵⁾ (12,5% (CH₂:CCl₂)_n und 87,5% (CH₂:CH-NO₂)_n) wurde während eines Monats äusserst langsam in einem Vakuumofen erhitzt. Während dieses Ausheizprozesses erhöhten wir die Temperatur von 50°C auf 750°C. Die dabei freiwerdenden Chlorgase wurden in Kühlfallen (77°K) abgefangen. Eine chemische Analyse beider Typen von Aktivkohle ergab einen C-Gehalt > 99% und H-Verunreinigungen < 3‰.

Um die Oberflächen von adsorbierter Luft, Wasserdampf und organischen Verbindungen zu befreien, erhitzen wir die Adsorbentien zusätzlich vor jeder Adsorption im Kryostaten unter Vakuum auf 220°C.

b) Sorbenden

Als Sorbenden wählten wir H₂, CH₄, C₂H₂ und C₂H₄. Die folgenden physikalischen Eigenschaften dieser Gase waren ausschlaggebend für deren Wahl:

- Alle vier Sorbenden sind wasserstoffhaltig, besitzen folglich einen grossen, fast vollständig inkohärenten Neutronenstreuquerschnitt (z. B. H₂ bei 85°K, $\sigma_{ink} \approx 80$ b, $\sigma_{koh} < 4$ b).
- Die Moleküle sind klein und deren räumliche Atom-Konfigurationen einfach.
- Die Schmelzpunkte T_s (siehe Tabelle I) sind relativ zur Messtemperatur so verteilt, dass sich drei verschiedene Fälle untersuchen lassen: $T_s < T$ (H₂), $T \approx T_s$ (CH₄) und $T_s > T$ (C₂H₂ und C₂H₄).

Wie die Resultate zeigen, ist diese Fallunterscheidung für die Frage mobile oder lokalisierte Adsorption von besonderem Interesse.

Tabelle I

Schmelzpunkt und kritische Adsorptionsdaten der Sorbendmoleküle

Molekül	(1)	(2)	(3) [°K]	
	Schmelzpunkt T_s [°K]	2-dimensionale kritische Temperatur T_k [°K]	Temperatur entsprechend dem Sättigungsdruck von: 100 torr	760 torr
H ₂	14,0	16,6	15,1	20,4
CH ₄	89,2	95,5	91,8	111,7
C ₂ H ₄	103,8	141	141,4	169,3
C ₂ H ₂	191,4	155	165,3	189,2

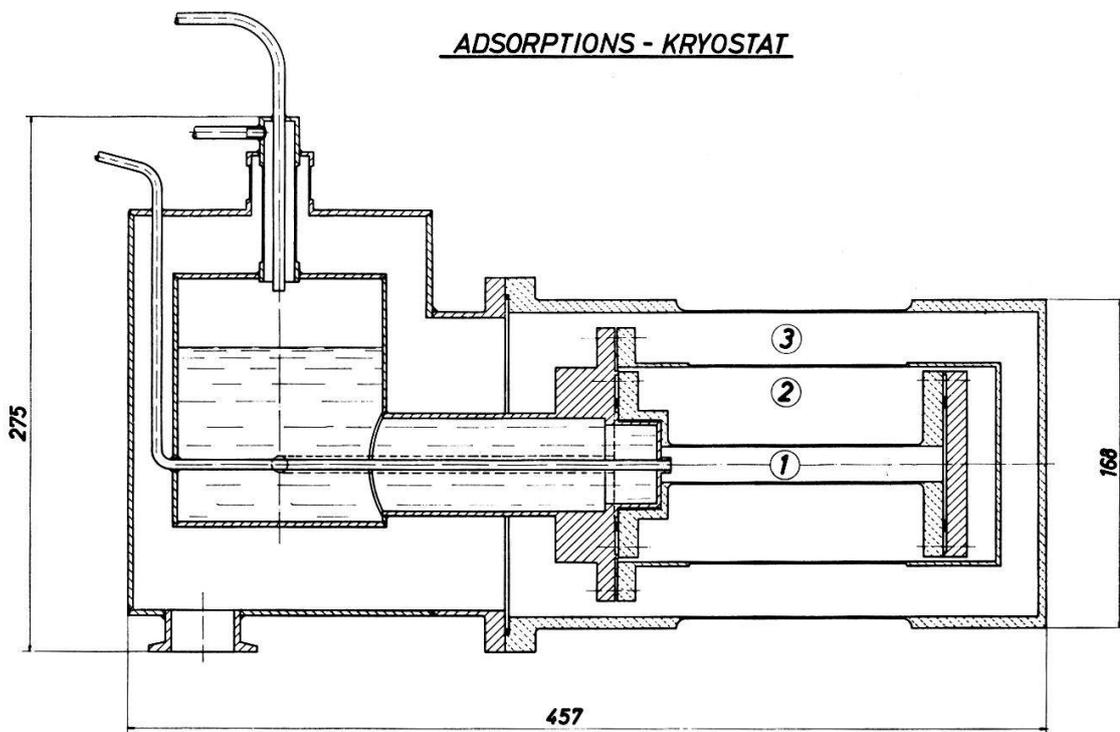
Die Werte der Kolonnen (1), (3) sind den Tabellen von LANDOLT und BÖRNSTEIN entnommen. Die Werte von Kolonne (2) stammen von [4].

⁴⁾ Lieferant: Merck AG, Darmstadt.

⁵⁾ Lieferant: Dow Chemical S.p.A., Mailand. Die Oberflächen wurden in einem Oberflächenmessgerät AREATRON der Firma Leybold, Köln, bestimmt.

c) Adsorption der Gase

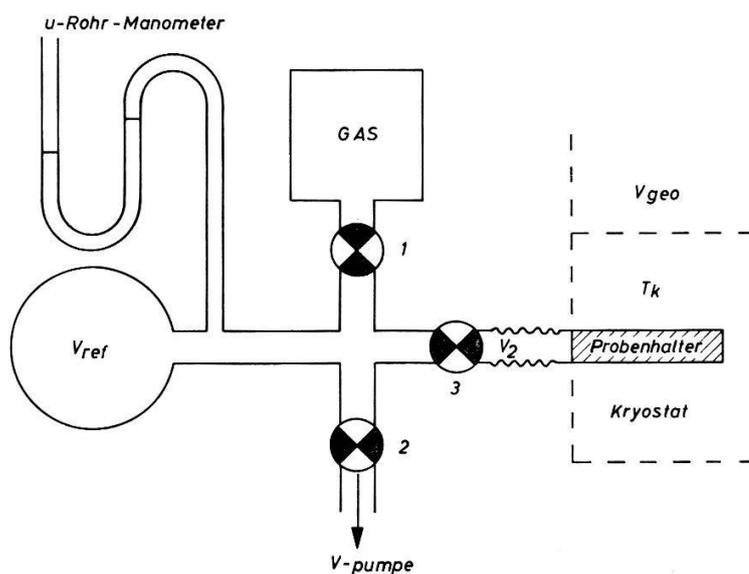
Die Adsorption der Gase erfolgte in dem als Probenhalter gebauten Kryostat (Fig. 2). Die adsorbierte Gasmenge wird mit Hilfe einer speziellen Glasapparatur (Fig. 3) bei folgendem Arbeitsablauf volumetrisch bestimmt:



Figur 2

Schnitt durch den Adsorptionskryostaten.

(1) Probenhalter, (2) zum Temperatúrausgleich mit Helium gefüllter Raum, (3) Vakuummantel. Der innere Behälter links im Bilde ist das Vorratsgefäß für den flüssigen Stickstoff. Die Aussenabmessungen sind in Millimeter angegeben.



Figur 3

Schema der Adsorptions-Glasapparatur.

1. Evakuieren des Gesamtvolumens ($V_{ref} + V_2 + V_{geo}$) bei geschlossenem Ventil 1.
2. Schliessen der Ventile 2 und 3 und anschliessendes Auffüllen des Referenzvolumens V_{ref} mit Heliumgas durch Öffnen des Ventils 1. Messung des Gasdruckes p_1 im Quecksilber-U-Rohr-Manometer.
3. Öffnen des Ventils 3 und Messen des Gleichgewichtsdruckes p_2 nach der Expansion des Gases in die Probenseite (V_2 und V_{geo}). Das durch diese Operation berechnete Probenseitevolumen nennt man Totvolumen V_T .

$$V_T = V_{ref} (p_1 - p_2) / p_2. \quad (26)$$

V_T ist jedoch nur dann das wahre «Probenseite»-Volumen $V_2 + V_{geo}$, wenn die Kryostattemperatur T_K gleich der Raumtemperatur T_R ist. Da diese Messung von V_T mit eingefülltem Adsorbens erfolgen muss, wählt man als Gas Helium, das bei Temperaturen $> 30^\circ\text{K}$ nicht adsorbiert wird.

4. Evakuieren des Gesamtvolumens ($V_{ref} + V_2 + V_{geo}$) bei geschlossenem Ventil 1.
5. Schliessen der Ventile 2 und 3 und anschliessendes Auffüllen des Referenzvolumens V_{ref} mit Sorbendgas durch Öffnen des Ventils 1. Messung des Gasdruckes p_1 im Quecksilber-U-Rohrmanometer. Dabei berechnet sich die eingefüllte Dosis (reduziert auf 760 mm Hg und 0°C) zu:

$$\Delta V_D = (273 V_{ref} / (760 T_R)) \Delta p_D \quad (27)$$

Δp_D ist gleich dem Druckanstieg in V_{ref} während der Operation 5.

6. Wiederholung von 3. mit dem Sorbendgas. Der Gleichgewichtsdruck p_2 stellt sich je nach Sorbend-Adsorbenssystem verschieden schnell ein. Die nicht adsorbierte Gasmenge berechnet sich zu

$$V_{NA} = (273 (V_{ref} + V_T) / (760 T_R)) p_2. \quad (28)$$

Die Operationen 5 und 6 werden so oft wiederholt, bis genügend Gas adsorbiert ist. Die endgültige, spezifische Menge adsorbierten Gases beträgt schliesslich:

$$V_A = \left(\sum_i \Delta V_D^i - V_{NA} \right) / G. \quad (29)$$

G Gewicht des Adsorbens.

Bei den Sorbenden, die bei Temperaturen adsorbiert werden, die tiefer sind als deren zweidimensionale kritische Temperatur (siehe Tabelle I), muss darauf geachtet werden, dass der herrschende Gasdruck stets weniger als etwa 1/10 des Sättigungsdruckes beträgt. Damit kann man mit einiger Sicherheit verhindern, dass sich eine multimolekulare Adsorptionsschicht ausbildet.

In Tabelle II sind die charakteristischen Adsorptionsdaten für die verschiedenen Meßserien zusammengestellt: In Kolonne 3 sind die entsprechenden Figurenummern der Neutronenspektren, in Kolonne 4 die adsorbierte Gasmenge in cm^3 Sorbend pro Gramm Adsorbens, in Kolonne 5 die relative Belegung θ in Bruchteilen der vollständigen monomolekularen Schicht und schliesslich in Kolonne 6 die Temperatur T_K , bei der adsorbiert wurde, angegeben.

Tabelle II

Adsorbierte Gasmenge, Oberflächenbelegung und Adsorptionstemperatur
der verschiedenen Meßserien

(1) Sorbend	(2) Adsorbens	(3) Neutronenspektrum Fig. Nr.	(4) V_A [cm ³ /g]	(5) $\theta = V_A/V_m$	(6) T_K [°K]
H ₂		8	86	0,252	85
CH ₄	Merck-Aktivkohle	8	80	0,32	140
C ₂ H ₂	$\Sigma = 1100$ m ² /g	10	66	0,30	276
C ₂ H ₄		10	57	0,28	197
H ₂		9	48	0,23	82
CH ₄	Saran-Aktivkohle	9	37	0,24	123
C ₂ H ₂	$\Sigma = 680$ m ² /g	11	46	0,34	265
C ₂ H ₂		12	79	0,58	297

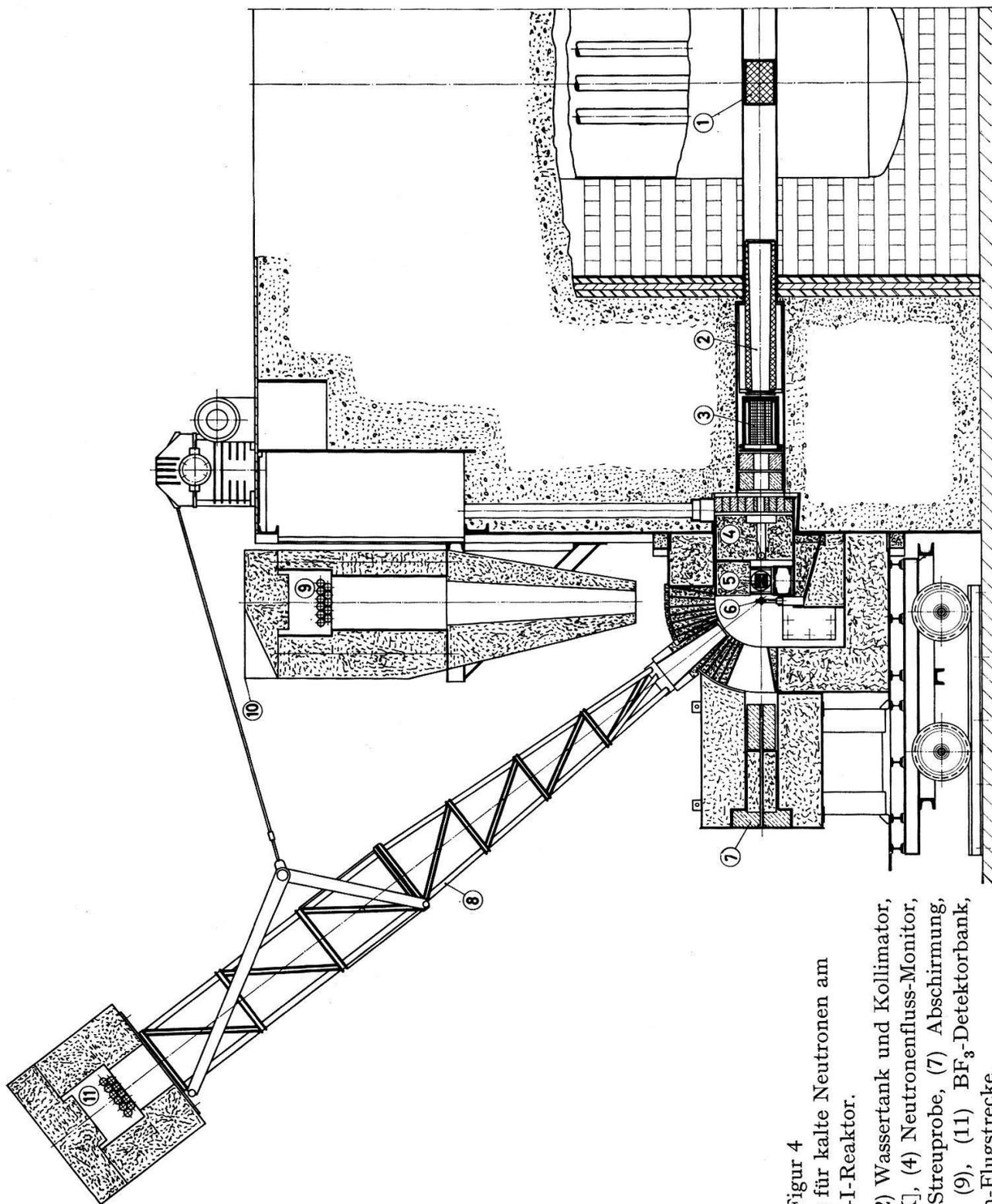
2. Neutronenstreuexperimente

a) Flugzeitanlage

Die Neutronen-Streuspektren wurden an der Flugzeitanlage für kalte Neutronen am Reaktor Ispra 1 (Typ CP-5) aufgenommen. Die schematische Anordnung der Anlage ist aus Figur 4 ersichtlich.

Um den Untergrund der schnellen Neutronen möglichst klein zu halten, ist die Anlage an ein Tangentialstrahlrohr ($\varnothing : 20$ cm) des Reaktors angeschlossen. Die im Graphitstreuer (1) gestreuten Neutronen werden in einem 1 m langen, als Wassertank (2) ausgebildeten Bleieinsatz vorkollimiert. Bei geflutetem Wassertank lassen sich die Streuproben auch bei voller Reaktorleistung auswechseln. Anschliessend werden die Neutronen in einem 30 cm langen Berylliumblock (3) (15 cm \times 15 cm Querschnitt) gefiltert. Die einzelnen polykristallinen Berylliumstücke (5 cm \times 5 cm Querschnitt) sind längs der Strahlachse durch Cadmiumbleche getrennt. In diesem Filter werden praktisch alle Neutronen mit Energien grösser als 5,238 meV durch Braggsche Streuung und anschliessende Absorption im Cadmium aus dem Strahl eliminiert. Durch Kühlen des Berylliumfilters mit flüssigem Stickstoff (77°K) erreicht man eine Erhöhung der Transmission für die kalten Neutronen ($E_n < 5,238$ meV). Die Transmission für die kalten Neutronen beträgt für den gekühlten Filter ca. 85% gegenüber ca. 20% bei Raumtemperatur.

Die kalten Neutronen werden nun mittels Borparaffineinsätze auf einen Strahlquerschnitt von 5×10 cm² kollimiert. Im anschliessenden Zerhacker (5), im folgenden Chopper genannt, wird der kontinuierliche Neutronenstrahl, bevor er auf die Streuprobe (6) auftrifft, gepulst. Die Pulslänge beträgt 53 μ sec, der Abstand zweier Pulse 5,45 msec. Durch die Montage des Choppers vor dem Streukörper vermeidet man eine Modifikation der Flugzeitspektren durch die Transmissionsfunktion des Choppers. Andererseits besitzt diese Anordnung den Nachteil einer Neutronenpulsverlängerung durch Flugzeitunterschiede zwischen Chopper und Probe. (Halbwertsbreite des

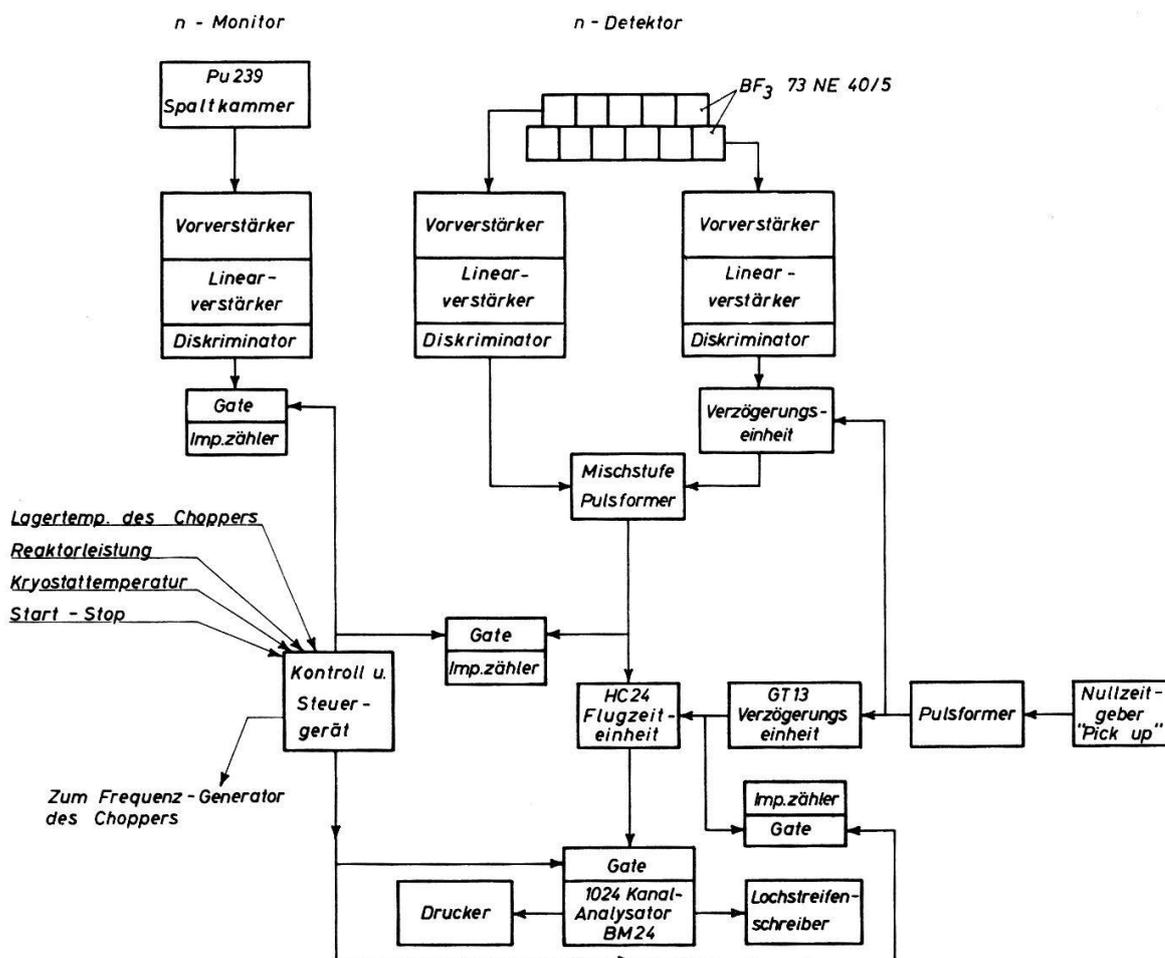


Figur 4

Die Flugzeitanlage für kalte Neutronen am Ispra-I-Reaktor.

- (1) Graphitstreublock, (2) Wassertank und Kollimator, (3) Berylliumfilter [77 °K], (4) Neutronenfluss-Monitor, (5) Fermi-Chopper, (6) Streuprobe, (7) Abschirmung, (8) 4,5-m-Flugstrecke, (9), (11) BF₃-Detektorbank, (10) 3-m-Flugstrecke.

Neutronenimpulses an der Probe $\approx 67 \mu\text{sec.}$) Um eine zusätzliche Monochromatisierung des Eingang-Spektrums zu erreichen, wurde der Chopper mit gekrümmten Schlitzen gebaut. Bei der Solldrehzahl $\nu = 11\,000 \text{ U/min}$ ergeben sich folgende charakteristischen Daten: Maximale Transmission bei einer Neutronenenergie $E_n = 4,44 \text{ meV}$, obere Grenzenergie $E_n^o = 27,7 \text{ meV}$, untere Grenzenergie $E_n^u = 1,73 \text{ meV}$. Die Neutronen des endgültigen quasi-monochromatischen Eingangsspektrums besitzen somit eine mittlere Energie $\bar{E}_0 = 4,11 \text{ meV}$. Die Halbwertsbreite beträgt $\Delta E_0 = 1,55 \text{ meV}$. Die an der Probe unter 90° gestreuten Neutronen werden schliesslich nach einer Flugstrecke von 2,94 Metern⁶⁾ in einer Detektorbank registriert. Die gemessene Flugzeit zwischen Streuprobe und Detektor dient zur Berechnung der Neutronen-Endenergie bzw. der Energieübertragung des Streukerns an das Neutron.



Figur 5

Blockschema der Elektronik.

Die Detektorbank besteht aus elf BF_3 -Proportionalzählrohren, die in zwei hintereinander liegenden Reihen angeordnet sind. Das einzelne Zählrohr hat eine effektive Länge von 40 cm und einen Durchmesser von 5 cm. Die totale Energieauflösung der Anlage beträgt bei Berücksichtigung der Pulslänge, der endlichen Proben- und

⁶⁾ In Figur 4 sind zwei Flugstrecken (2,94 m, $90^\circ \nabla$ bzw. 4,5 m, verstellbarer ∇) ersichtlich. Wegen Umbauarbeiten an der verstellbaren Flugstrecke wurden alle Messungen nur an der kurzen Flugstrecke ausgeführt.

Detektordimensionen etwa 4% für elastisch gestreute Neutronen und 9% für Neutronen mit einem Energiegewinn von 10 meV.

Der Chopper wird von einem 1 kW-Synchronmotor angetrieben. Die dazugehörige frequenzstabilisierte Generatoreinheit, bestehend aus Gleichstrommotor und Frequenzgenerator, hält die Drehzahlfrequenz auf etwa $\pm 20/100$ konstant.

Der elektronische Teil der Messanlage ist schematisch in Figur 5 dargestellt.

Um die Verschlechterung der Energieauflösung, bedingt durch die endliche Dicke der Detektorbank, möglichst klein zu halten, werden die Impulse der beiden Detektorreihen getrennt verstärkt. In einem von FORTE [23] entwickelten Verzögerungsgerät werden die verstärkten Impulse der vorderen Detektorreihe gegenüber den in der hinteren Reihe registrierten Impulse flugzeitabhängig verzögert. Dadurch wird die Flugzeitauflösung der gesamten Detektorbank auf die einer einzelnen Reihe reduziert. Über Mischstufe und Pulsformer gelangen die Impulse dann zur Flugzeiteinheit, wo sie nach ihrer Ankunftszeit im Detektor analysiert werden, um schliesslich im 1024-Kanal Analysator registriert zu werden. Der Adresszyklus der Flugzeiteinheit wird durch einen Impuls des Nullzeitgebers ausgelöst. Dieser Nullzeitgeber besteht aus einem am Chopper montierten «Pick-up»-System, das zur Zeit der maximalen Choppertransmission ein Impulssignal liefert. Der zu analysierende Energiebereich kann durch geeignete Verzögerung des Nullzeitimpulses gewählt werden. Als Neutronenflussmonitor dient eine Pu^{239} Spaltkammer ((4)-Fig. 4), die zwischen Beryllium und Chopper in der Borparaffinabschirmung steckt.

Ein selbstgebautes Kontroll- und Steuergerät dient zur Überwachung und zentralen Steuerung der Messanlage. Die Messungen werden dadurch bei zu niedriger Reaktorleistung, bei zu hoher Kryostattemperatur oder bei zu hohen Motor- und Chopperlagertemperaturen automatisch abgestellt.

b) Messprinzip

Die Bestimmung der Neutronenspektren adsorbierter Gase hat für jede Sorbend-Adsorbenskombination folgenden Ablauf:

1. Aufnahme des Flugzeitspektrums mit dem leeren Kryostaten zur Bestimmung des Untergrundes. (In Wirklichkeit nur einmal ausgeführt, da der Untergrund für alle Messungen gleich bleibt.)
2. Aufnahme des Flugzeitspektrums mit dem reinen Adsorbens.
3. Aufnahme des Flugzeitspektrums mit dem System Adsorbens plus Sorbend.

Um im Intensitätsmaximum des unelastischen Teils eines Sorbend-Adsorbenspektrums einen statistischen Fehler kleiner als 1% zu erhalten, dauerte ein Zyklus, bestehend aus Messungen 2 und 3, etwa 120 Stunden. Mit den entsprechenden Probenvorbereitungen benötigten wir für einen kompletten Meßsatz etwa 10 Tage.

c) Auswertungen

Gesucht ist eine Grösse, die zum zweifach differentiellen Neutronenstreuquerschnitt $d^2\sigma/d\Omega dt$ direkt proportional ist. Zwischen dieser Grösse und der gemessenen Neutronenintensität $I_g(t)$ besteht folgender Zusammenhang:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dt} \sim I_k(t) = \frac{1}{V M_0 n R} (I_g(t) - I_u(t)) \frac{S(t)}{C(t) A(t)}. \quad (30)$$

I_k ist die korrigierte Streuintensität, V das Streukörpervolumen, M_0 die Monitorstosszahl, n die Anzahl Streukerne pro cm^3 , R der Radius des Streukörpers, $I_u(t)$ die Untergrundintensität, $S(t)$ der Koeffizient der Selbstabsorption im Streukörper, $C(t)$ die Zähleransprechwahrscheinlichkeit und $A(t)$ der Absorptionskoeffizient der Neutronen im Flugarm. Der Untergrund wird, wie bereits in § III.2.b erwähnt, durch eine Messung am leeren Probenhalter ermittelt. Dieser Untergrund kann jedoch nur für die reinen Adsorbensmessungen benutzt werden. Im Falle einer Messung am Sorbend plus Adsorbenssystem überlagert sich diesem Untergrund zusätzlich noch ein Anteil (ca. 10–30% des Gesamtuntergrundes), hervorgerufen durch Überlappung langsamster Neutronen mit Flugzeiten länger als eine Chopperumdrehungsperiode. Diese Art von Untergrund kann nicht direkt gemessen werden. Er wird deshalb theoretisch nach dem Modell von KRIEGER und NELKIN (Formel (16)) abgeschätzt und zu dem nach § III.2.b gemessenen Untergrund addiert. Da alle Spektren oberhalb 100 meV praktisch keine Streuintensität mehr aufweisen, kann die Untergrundanpassung in den ersten 10 bis 30 Kanälen vorgenommen werden. Die Zähleransprechwahrscheinlichkeit $C(t)$ wird unter Annahme eines $1/v$ -Wirkungsquerschnitts der $\text{B}^{10}(n, \alpha)\text{Li}^7$ -Reaktion berechnet. Die spezielle geometrische Zähleranordnung ergibt:

$$C(t) = 1 - \left\{ \frac{a}{r} \int_0^r \exp(-2\mu(t) \sqrt{2rx - x^2}) dx + \frac{b}{r} \int_0^r \exp(-2\mu(t) (\sqrt{2rx - x^2} + \sqrt{r^2 - x^2})) dx \right\} \quad (31)$$

wobei a der «Ein-Reihe»-Raumwinkelanteil der Detektorbank, b der «Zwei-Reihe»-Raumwinkelanteil der Detektorbank ($a + b \equiv 1$), r der Radius der Detektoren und

$$\mu(t) = \mu_0 (25,3/E_f(t))^{1/2} \quad (31a)$$

der flugzeitabhängige makroskopische Wirkungsquerschnitt für die $\text{B}^{10}(n, \alpha)\text{Li}^7$ -Reaktion im BF_3 -Detektor ist.

Weil unsere Neutronenflugstrecke nicht evakuiert ist, wird ein Teil der an der Probe gestreuten Neutronen auf dem Weg zum Detektor absorbiert oder gestreut.

Der entsprechende Korrekturfaktor lautet:

$$A(t) = \exp(-\mu_i(t) l) \quad (32)$$

$\mu_i(t)$ ist der totale makroskopische Wirkungsquerschnitt der Luft, l die Länge der Flugstrecke zwischen Chopper und Detektorbank.

Der endlichen Streukörperdicke wird mittels des Faktors $S(t)$ Rechnung getragen. Diese Korrektur berücksichtigt folgende Einflüsse: Absorption und Streuung der einfallenden Neutronen sowie Absorption der gestreuten Neutronen vor Verlassen des Streukörpers. Die nach der ersten 90° -Streuung ein zweites Mal gestreuten Neutronen werden vernachlässigt, da man annehmen darf, dass etwa gleich viele Neutronen aus «falschen» Erststreuungen bei der zweiten Streuung in den Detektorraumwinkel gestreut werden und dadurch den erstgenannten Verlust kompensieren.

Für zylinderförmige Streukörper berechnet sich $S(t)$ zu:

$$S(t) = \frac{\pi R^2}{\int_{-R}^{+R} dy \int_{-\sqrt{R^2-y^2}}^{+\sqrt{R^2-y^2}} \exp \{ -n [\sigma_t(E_0) l_1(x, y) + \sigma_a(t) l_2(x, y)] \} dx} \quad (33)$$

R ist der Streukörperradius, n die Anzahl Streukerne pro cm^3 , $\sigma_t(E_0)$ der totale Wirkungsquerschnitt der einfallenden Neutronen, $\sigma_a(t)$ der Absorptionswirkungsquerschnitt der gestreuten Neutronen, $l_1(x, y)$ die Weglänge der einfallenden Neutronen zwischen Streukörperoberfläche und Streuzentrum mit den Koordinaten (x, y) , und $l_2(x, y)$ die Weglänge der gestreuten Neutronen zwischen Streuzentrum (x, y) und dem Austrittspunkt an der Streukörperoberfläche.

Die Werte für den totalen Wirkungsquerschnitt des Sorbenden werden theoretisch nach Formel (16) abgeschätzt.

Die numerischen Berechnungen von $C(t)$, $A(t)$, $S(t)$ und $I_k(t)$ sind an der IBM 7090 Rechenanlage der CETIS durchgeführt worden. Die Programme sind in einer früheren Arbeit [24] ausführlich beschrieben. Nach Subtraktion der korrigierten Adsorbensintensität von der korrigierten Sorbend- plus Adsorbensintensität erhält man schliesslich den vom adsorbierten Gas allein gestreuten Intensitätsanteil. (Das so ermittelte Spektrum sei im folgenden Sorbendspektrum genannt.)

$$\frac{d^2 \sigma_{\text{Sorbend}}}{d\Omega dt} \sim I_k^S(t) = I_k^{SA}(t) - I_k^A(t) \quad (34)$$

Gleichung (34) ist nur dann gültig, wenn der Sorbend rein inkohärent streut. Nur dann setzt sich die Gesamtintensität des Systems Sorbend plus Adsorbens additiv zusammen, unabhängig davon, ob die Adsorbensatome kohärent oder inkohärent streuen. Durch die spezielle Wahl der Sorbendgase ist die Voraussetzung in unserem Experiment erfüllt. Ferner muss man annehmen dürfen, dass die Schwingungszustände des Adsorbens durch Adsorption des Sorbenden unverändert bleiben. Diese Bedingung ist streng nie erfüllt. MAC RAE und GERMER [25] haben durch Streuung niederenergetischer Elektronen an der Oberfläche eines Nickel-Einkristalls gezeigt, dass das mittlere Amplitudenquadrat der Schwingungen für Atome an der Oberfläche grösser ist als für Atome im Kristallinnern. Wir müssen also annehmen, dass durch Anlagerung adsorbierter Moleküle das mittlere Amplitudenquadrat der Kohlenatome an der Oberfläche kleiner wird als vor der Adsorption. Das bedeutet aber eine Änderung des DEBYE-WALLER-Faktors und somit eine Änderung der Neutronenstreuintensität. Die Störung ist proportional zum Verhältnis Atome an der Oberfläche zu Atome im Festkörperinnern. Dieses Verhältnis beträgt für einen Einkristall nur etwa 10^{-7} , ist jedoch für die benutzten Aktivkohlen etwa 10^{-1} , also nicht vernachlässigbar. Der Intensitätsfehler ist aber bei kleiner Oberflächenbelegung θ klein, er dürfte bei unseren Messungen kleiner als 1% sein.

d) Fehler

In jedem Spektrum (Fig. 8–12) sind die statistischen Fehler für vier Analysatorkanäle berechnet und eingetragen. Im Intensitätsmaximum der unelastisch gestreuten Neutronen beträgt er im Mittel 1,9% (1% bis 3%), im Intensitätsmaximum der elastisch gestreuten Neutronen 2,1% (1% bis 11%).

Für die Gasspektren (Fig. 6) beträgt der mittlere statistische Fehler im Intensitätsmaximum 1% (0,8% bis 1,2%).

Im vorliegenden Experiment wurde die Streuintensität der Neutronen nicht absolut, sondern nur relativ gemessen. Wir unterscheiden deshalb zwei Gruppen systematischer Fehler. Die erste Gruppe umfasst solche Fehler, die einen über das ganze Spektrum konstanten Relativbetrag aufweisen. Sie sind in unserem Fall nicht von Bedeutung, da sie nur eine Änderung des Intensitätsmaßstabs bewirken. Ursachen solcher Fehler sind:

- Ungenaue Werte für $n \sigma_t(E_0)$ des reinen Adsorbens in der Berechnung von $S(t)$ (Gleichung (33)).
- Ungenauer μ_0 -Wert in der Berechnung von $C(t)$ (Gleichung (31a)).
- Falsche Absolutwerte des Monitors, aber richtiges Verhältnis zwischen den entsprechenden Sorbend-Adsorbens und Adsorbens-Messungen.

In der zweiten Gruppe unterscheiden wir Fehler, die einerseits stetige und andererseits unstetige Verzerrungen des Sorbendspektrums bewirken.

Die erste Teilgruppe umfasst:

- Untergrundfehler:
Mit der in § III.2.c erwähnten Methode lässt sich der Untergrund der Adsorbensspektren auf etwa 2%, derjenige der Sorbend-Adsorbensspektren auf 5% genau bestimmen. Diese Unsicherheiten gehen in den Sorbendspektren ein. Der resultierende Fehler beträgt im Mittel etwa 1% des Effektes.
- Abweichungen vom $1/v$ -Gesetz des $B^{10}(n, \alpha)Li^7$ -Reaktionswirkungsquerschnittes und Fehler in der Bestimmung von $A(t)$ (Gleichung (32)). Die daraus resultierenden Verzerrungen sind gering und beeinflussen das Spektrum um weniger als 1%.

Die Fehler der zweiten Teilgruppe sind von grosser Bedeutung.

Bei der Subtraktion der Adsorbens- von der Sorbend-Adsorbensintensität wirken sich im «elastischen» Spektrumsteil schon kleine Normierungsfehler stark aus. Insbesondere in den Sorbendspektren, die nur eine schwache elastische Neutronenintensität aufweisen, kann durch Subtraktion fast zwei gleich grosser Zahlen die Verzerrung beträchtlich sein. Die Fehler können teilweise nachträglich eliminiert werden, indem die Sorbendspektren auf Unstetigkeiten an der Stelle der Berylliumkante der elastisch gestreuten Neutronen hin geprüft werden. Ein Loch an dieser Stelle ist z.B. physikalisch nicht sinnvoll. In drei Fällen erwies sich eine Nachnormierung als notwendig (Fig. 9, 11, 12).

Zwei verschiedene Ursachen bewirken solche Fehler:

- Unstabilitäten in der elektronischen Verstärkung der in der Detektorbank und im Monitor registrierten Neutronenimpulse ergeben falsche $I_g(t)/M$ -Verhältnisse. Verschiebt sich während eines Messzyklusses das erwähnte Verhältnis um 3%, so beträgt der Fehler im Sorbendspektrum (z.B. Fig. 11 unten) im unelastischen Teil des Spektrums (Kanal 150) 4%, im elastischen Teil hingegen (Kanal 170) 70%.
- Ungenauer totaler Wirkungsquerschnitt des Sorbenden und Fehler in der Bestimmung der adsorbierten Gasmenge gehen als Fehler in $S(t)$ (Gleichung (33)) ein. Die in § III.2.c erwähnte Abschätzungsmethode für $\sigma_t(E_0)$ nach der Streuformel (Gleichung (16)) von KRIEGER und NELKIN kann nur als grobe Näherung betrachtet

werden. Wir müssen annehmen, dass das Proton des Sorbendgases im adsorbierten Zustand einen grösseren Wirkungsquerschnitt als im freien Zustand besitzt. Die drei erforderlichen Nachnormierungen bekräftigen diese Vermutung. Diese Fehlerquelle soll später durch absolute Wirkungsquerschnittmessungen beseitigt werden. Nimmt man an, dass die adsorbierte Gasmenge auf 5% genau, der totale Wirkungsquerschnitt auf 20% genau bestimmt ist, wird der Fehler im Sorbendspektrum gleich gross wie bei Verstärkerschwankungen von 3%.

e) Mehrfachstreuung

Infolge der endlichen Dimension der Proben und des relativ hohen Streuquerschnitts wird im Streukörper ein beträchtlicher Anteil der Neutronen mehr als einmal gestreut. (Probentransmission: 65%–83% je nach Sorbend-Adsorbenssystem.)

Diesem Umstand wird hier durch eine grobe Abschätzung der Mehrfachstreuung Rechnung getragen. Dabei werden die beiden Extremfälle mit der höchsten bzw. kleinsten Transmission betrachtet⁷⁾.

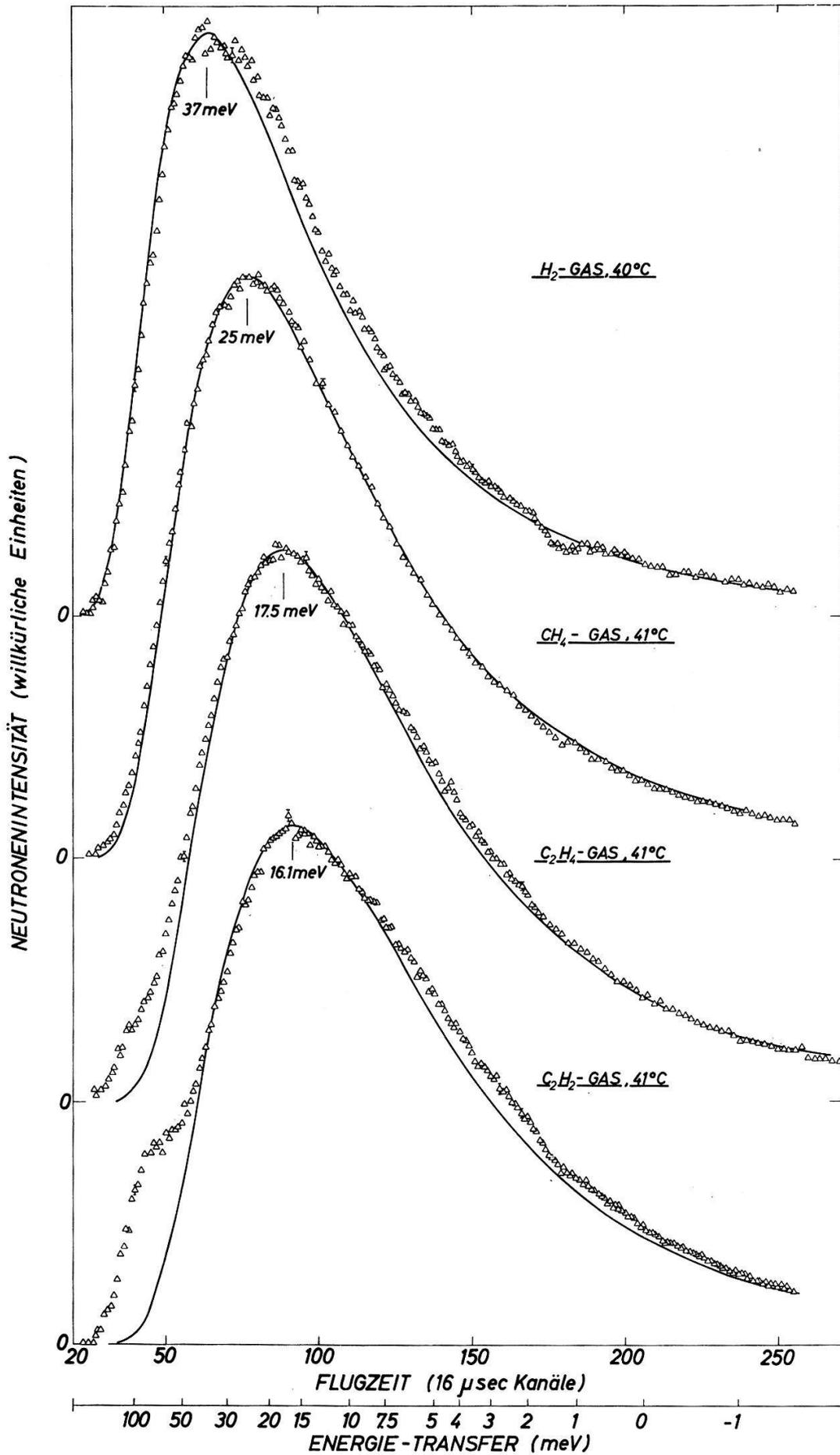
Nicht alle mehrfachgestreuten Neutronen wirken sich gleich störend auf die Sorbendspektren aus: Zum Beispiel verfälschen, dank der Tatsache, dass die Winkelverteilung der elastisch gestreuten Neutronen nur schwach anisotrop ist, die nur elastisch mehrfachgestreuten Neutronen die Spektren (Kanäle 155–255) nicht oder nur unwesentlich. Andererseits ergeben die ein- oder mehrfach elastisch, aber nur einmal unelastisch gestreuten Neutronen ein über alle Streuwinkel gemitteltes unelastisches Spektrum (Kanäle 1–155), dessen Form nicht wesentlich von dem der nur einmal unelastisch gestreuten Neutronen abweicht. Die mehrfach unelastisch gestreuten Neutronen hingegen stören, indem sie vor allem im Bereich hoher Energien Intensität vortäuschen.

Tabelle III
Mehrfachstreuung

Messung	Prozentualer Anteil der einzelnen Streuarten an der gesamten Streuintensität			
	einfach gestreut	mehrfach gestreut		
		nur elastisch	nur einmal unelastisch	mehrfach unelastisch
H ₂ an Merck-Aktivkohle	86%	8%	5%	1%
CH ₄ an Saran-Aktivkohle	73%	13%	12%	2%

Berücksichtigt man das Verhältnis σ_{el}/σ_t , so lassen sich die einzelnen auf die Gesamtintensität bezogenen Anteile abschätzen. Die Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengestellt.

⁷⁾ Höchste Transmission: H₂ an Merck-Aktivkohle adsorbiert (Fig. 8). Kleinste Transmission: CH₄ an Saran-Aktivkohle adsorbiert (Fig. 9).



Figur 6

Intensitätsverteilung der an den freien Gasmolekülen gestreuten Neutronen. Mittlere Eingangse-
nergie $\bar{E}_0 = 4,11$ meV.

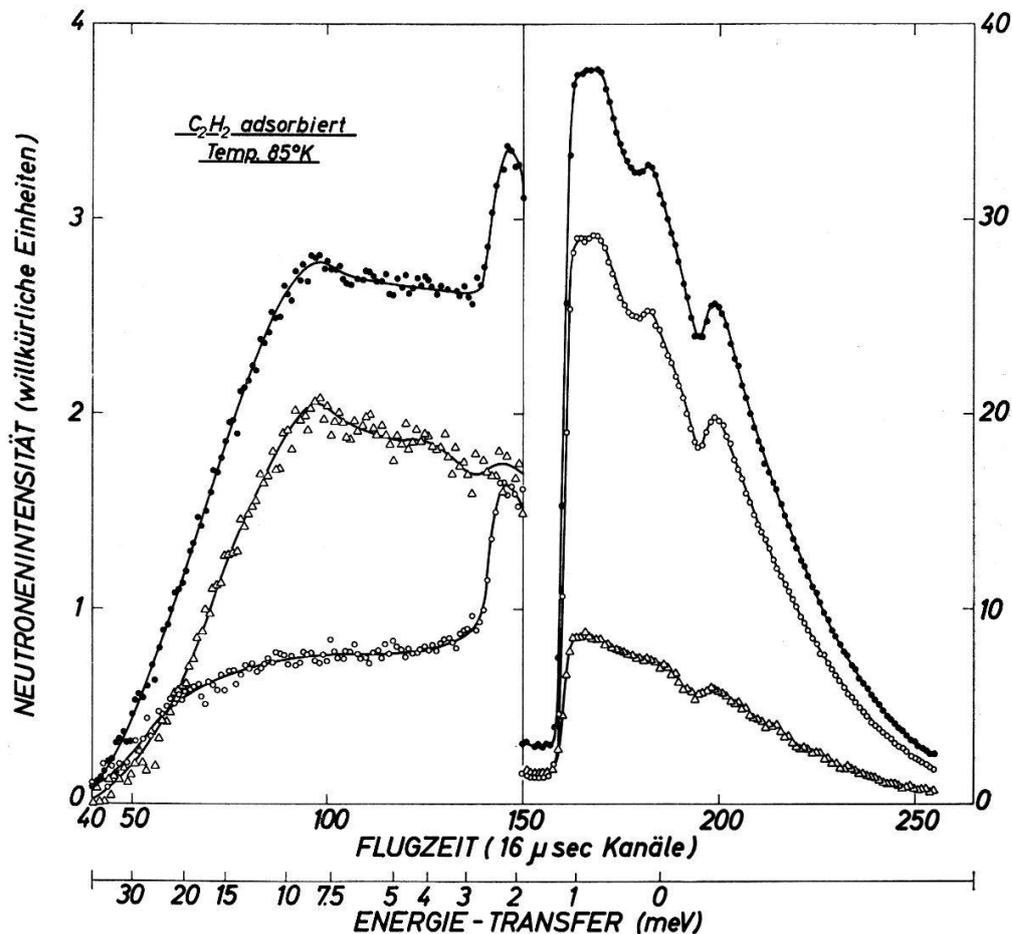
Die eingezeichneten Kurven sind nach der Theorie von KRIEGER und NELKIN (KN) berechnet.

IV. Messergebnisse

1. Resultate

a) Gasspektren

Figur 6 zeigt die Flugzeitspektren der an den freien Gasmolekülen (H_2 , CH_4 , C_2H_4 und C_2H_2) gestreuten Neutronen. Wie auch in sämtlichen anderen Spektren ist die gemäss Formel (30) korrigierte Neutronenstreuintensität als Funktion der Flugzeit dargestellt. Die untere Abszissenskala gibt die vom Streukern ans Neutron übertragene Energie an. Die Temperatur der Streuproben beträgt $40^\circ C$ beim Wasserstoff und $41^\circ C$ bei den übrigen Gasen. Die Dreiecke stellen die experimentell gemessenen Werte dar, die eingezeichneten Kurven hingegen die nach der KRIEGER-NELKIN-Theorie berechnete Streuintensität (Formel (16)). Die für die Rechnung verwendeten effektiven Protonenmassen \bar{M}_p und die entsprechenden Vibrationskonstanten γ_p wurden für H_2 , CH_4 und C_2H_4 von JANIK und KOWALSKA [26] berechnet.



Figur 7

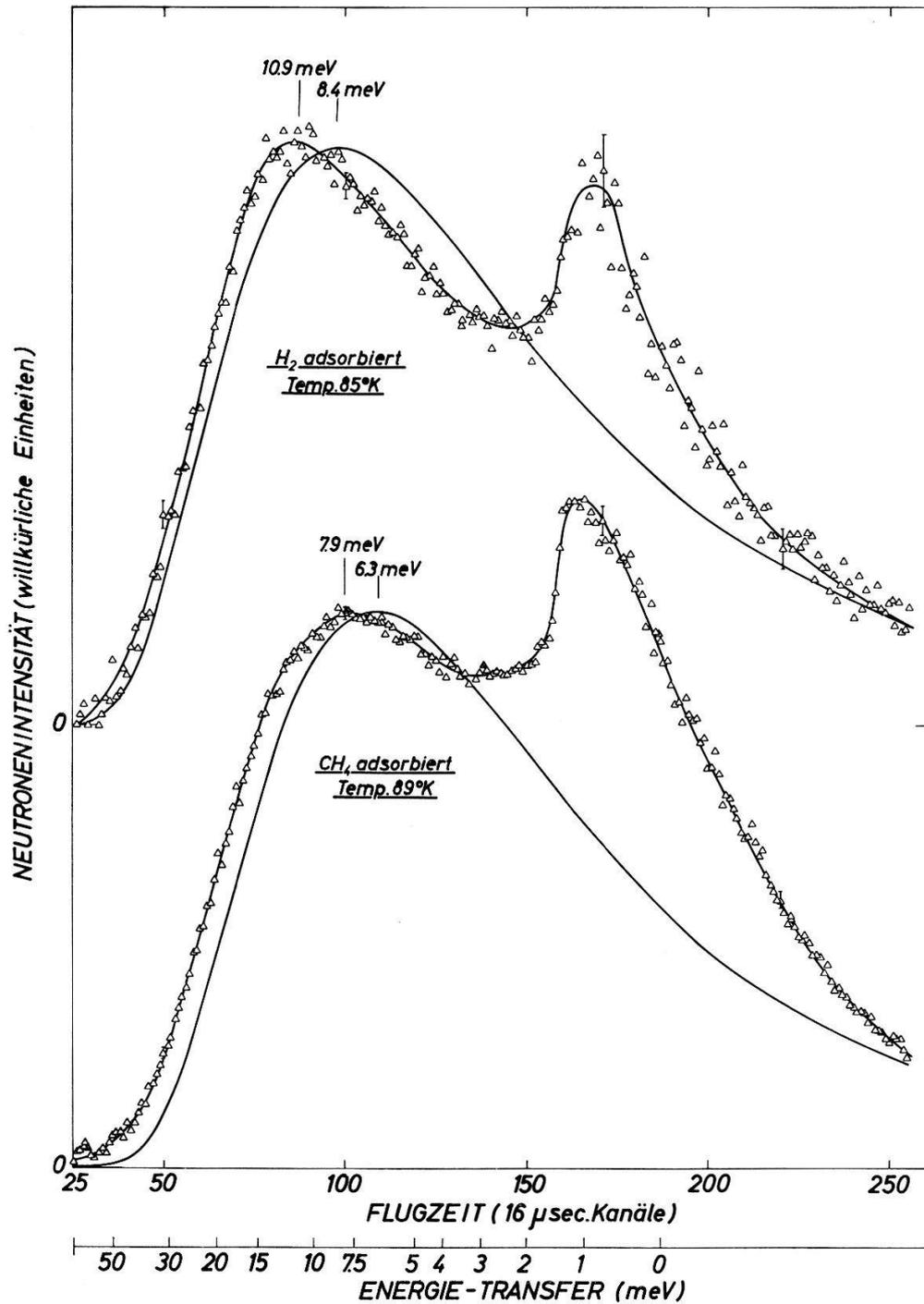
Intensitätsverteilung der an C_2H_2 plus Merck-Aktivkohle (●) und Merck-Aktivkohle (○) gestreuten Neutronen. Die Differenz der beiden Spektren, d. h. die Sorbend-Intensität ist mit (Δ) bezeichnet.

Die effektive Protonenmasse für C_2H_2 wurde gemäss den Formeln (17), (17a), (17b), (17c) und (18) berechnet. Tabelle IV zeigt eine Zusammenstellung dieser Werte.

Durch Faltung der theoretischen Intensität mit dem Eingangsspektrum der Neutronen wurde der endlichen Energiebreite der kalten Neutronen Rechnung getragen. Die Intensitätsmaxima der theoretischen Kurven sind an die der Experimente angepasst.

b) Sorbendspektren

Stellvertretend für alle Sorbend-Adsorbenssysteme zeigt Figur 7 die Flugzeit-spektren des Systems Acetylen-Merck Aktivkohle. Die Intensitätsverteilung der ge-

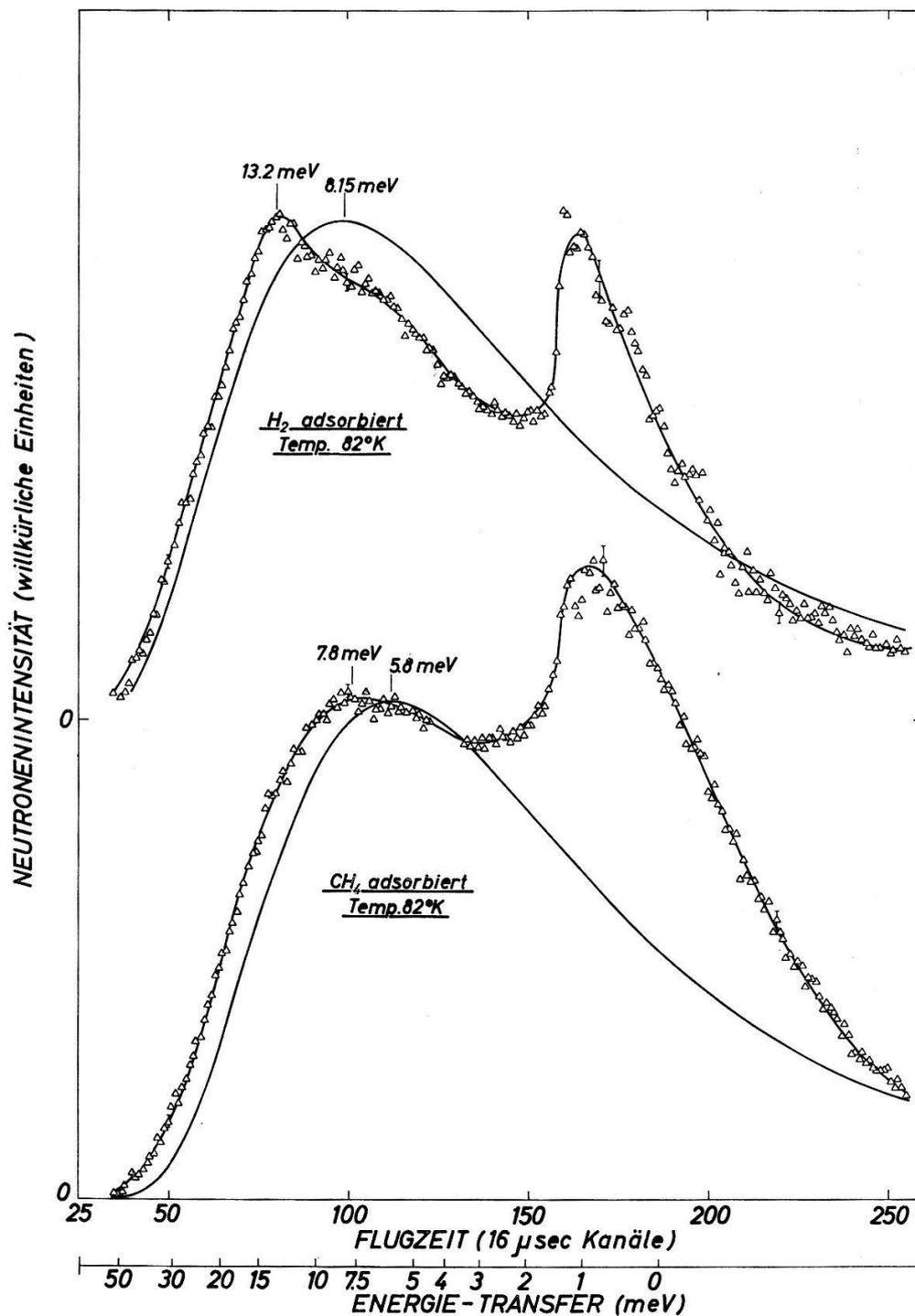


Figur 8

Intensitätsverteilung der an H₂ und CH₄ gestreuten Neutronen. Die eingezeichneten Kurven sind nach der KN-Theorie berechnet. Adsorbens: Merck-Aktivkohle.

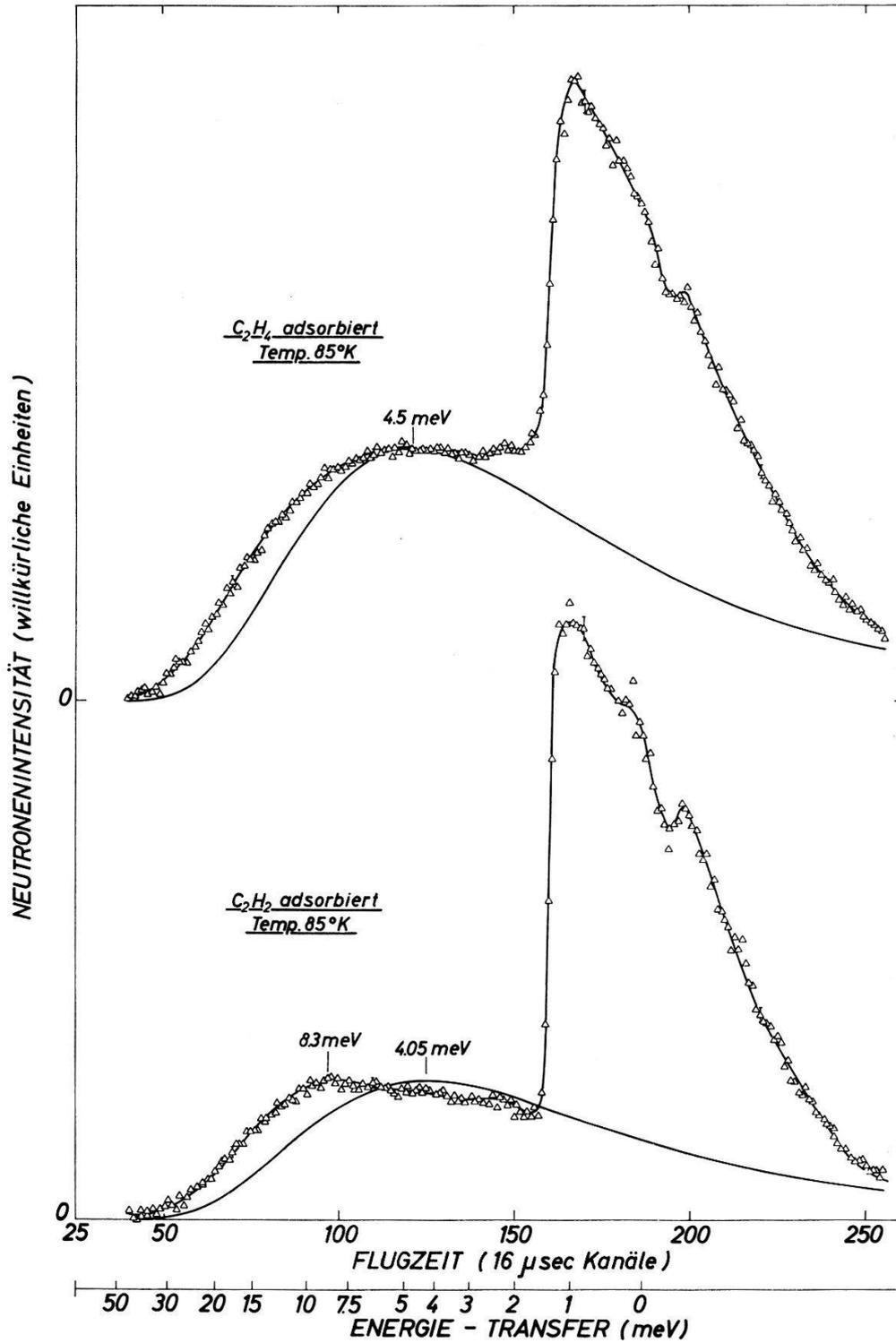
Tabelle IV
KRIEGER-NELKIN-Parameter

Gas	\bar{M}_p	γ_p [cm ²]
H ₂	1,234	$0,6333 \times 10^{-19}$
CH ₄	3,397	$0,6266 \times 10^{-18}$
C ₂ H ₄	5,81	$0,9835 \times 10^{-18}$
C ₂ H ₂	6,15	



Figur 9

Wie Figur 8, aber mit Saran-Aktivkohle als Adsorbens.

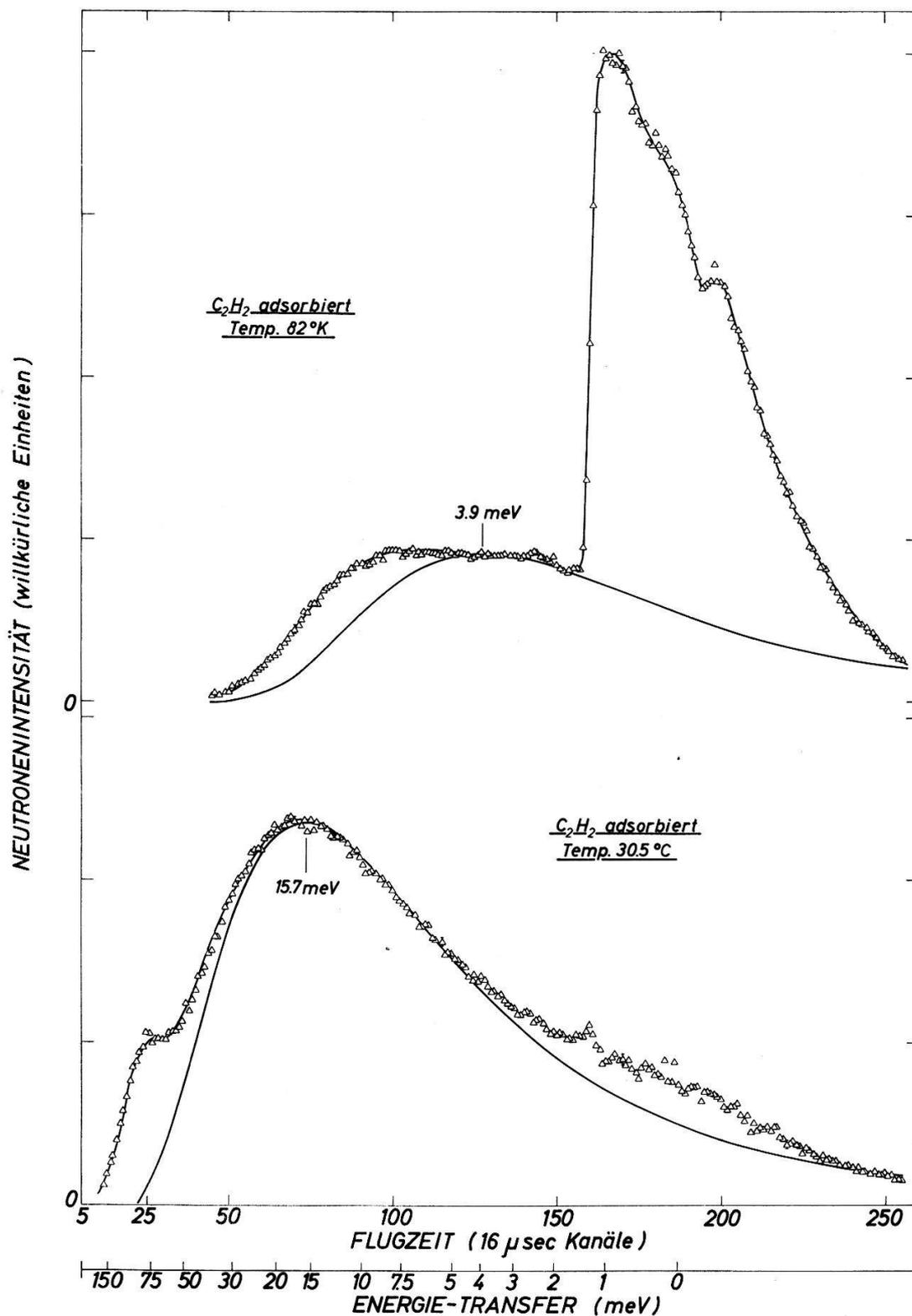


Figur 10

Intensitätsverteilung der an C_2H_4 und C_2H_2 gestreuten Neutronen. Die eingezeichneten Kurven sind nach der KN-Theorie berechnet. Adsorbens: Merck-Aktivkohle.

streuten kalten Neutronen ist für das reine Adsorbens durch offene Kreise (○), für das System Adsorbens plus Sorbend durch ausgefüllte Kreise (●) dargestellt. Ferner ist die Differenz der beiden Messungen, d. h. die Intensitätsverteilung des Sorbenden allein durch Dreiecke eingezeichnet. Im rechten Teil der Figur ist die elastische Streuintensität in einem anderen Maßstab eingezeichnet.

Die Figuren 8 bis 12 schliesslich zeigen die Intensitätsverteilung der am Sorbend gestreuten kalten Neutronen. Während H_2 , CH_4 und C_2H_4 (Fig. 8–10) alle bei tiefen Temperaturen ($82^\circ K$ bis $89^\circ K$) gemessen wurden, sind sich in Figur 11 und Figur 12

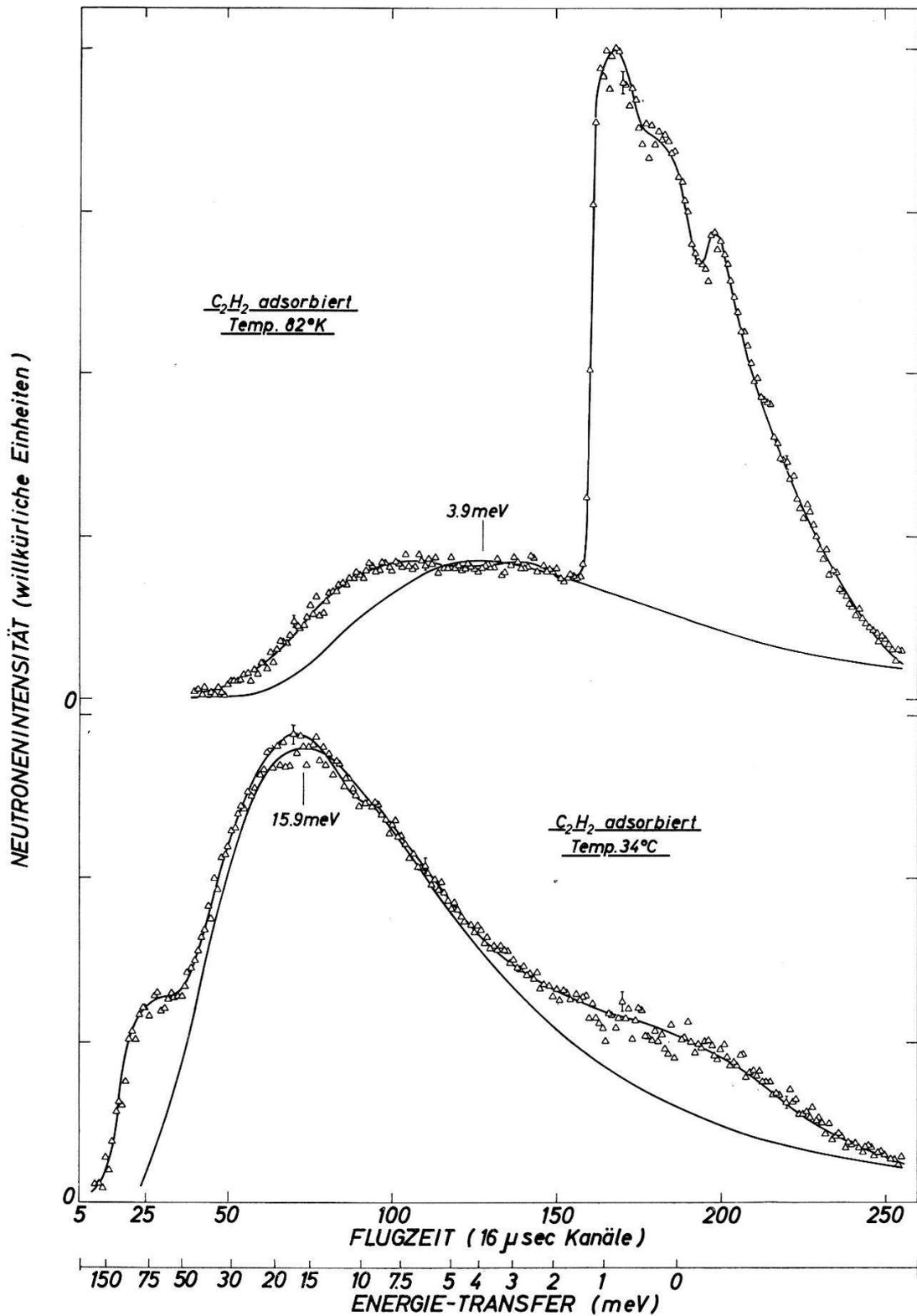


Figur 11

Intensitätsverteilung der an C_2H_2 gestreuten Neutronen.

Oben: $82^\circ K$, unten: Raumtemperatur. Die eingezeichneten Kurven sind nach der KN Theorie berechnet. Adsorbens: Saran-Aktivkohle, Oberflächenbelegung: $\theta = 0,34$.

die Messergebnisse des an Saran-Aktivkohle adsorbierten C_2H_2 bei Raumtemperatur und $82^\circ K$ gegenübergestellt. Um die Abhängigkeit der Neutronenspektren von der Oberflächenbelegung θ zu untersuchen, sind die Spektren der Figur 11 und 12 mit Proben verschiedener Oberflächenbelegung aufgenommen worden ($\theta = 0,34$, Fig. 11; $\theta = 0,58$, Fig. 12).



Figur 12

Wie Figur 11, aber mit $\theta = 0,58$.

2. Diskussion

a) Gasspektren

Die Spektren der an den freien Gasmolekülen gestreuten Neutronen wurden gemessen, um die Gültigkeit der KRIEGER-NELKIN-Theorie zu prüfen.

Die dem Massentensormodell zugrunde liegenden Bedingungen ($\hbar \omega_{vib} \gg E_0 \gg B$ und $kT \gg B$) sind beim Methan mit $B = 0,65$ meV [27] am besten erfüllt. Dementsprechend ist die Übereinstimmung der gemessenen Intensität mit der theoretischen Kurve beim Methan am besten.

Beim Wasserstoff ist trotz der relativ grossen Rotationskonstante $B = 3,718$ meV [27] die Übereinstimmung recht gut.

Äthylen und Acetylen haben zwar kleine Rotationskonstanten (C_2H_4 : $B = 0,1$ meV, C_2H_2 : $B = 0,15$ meV) [27], ein Teil der Vibrations-Eigenschwingungen ist bei diesen Gasen jedoch im Energiebereich 75 meV–130 meV. Deshalb weichen die gemessenen Neutronenstreuintensitäten von den KRIEGER-NELKIN-Kurven oberhalb 50 meV ab. Diese zusätzliche «hochenergetische» Streuintensität kann folgenden Vibrations-schwingungen zugeordnet werden:

C_2H_4 : $\hbar \omega_4 = 102,2$ meV, $\hbar \omega_8 = 116,8$ meV, $\hbar \omega_7 = 117,6$ meV, $\hbar \omega_{10} = 123,3$ meV
und $\hbar \omega_6 = 130,1$ meV.

C_2H_2 : $\hbar \omega_4 = 75,8$ meV und $\hbar \omega_5 = 90,3$ meV⁸⁾.

Wegen der schwachen Besetzung ($\hbar \omega/kT \approx 3-5$) dieser Vibrationsniveaus und der schlechten Energieauflösung in diesem Energiebereich sind im Spektrum die einzelnen Niveaus nicht getrennt sichtbar. Um diese Niveaus zu trennen, sollte man die Energieverlustmessmethode ($E_0 > E_f$) bei tiefen Messprobentemperaturen anwenden.

b) Sorbendspektren, unelastische Neutronenstreuung

Ein allen Sorbendspektren (Fig. 8–12) gemeinsames Merkmal ist das Fehlen von Peaks, die eindeutig den Vibrationen des Gesamtmoleküls relativ zur Adsorbensoberfläche zugeordnet werden können. Durch genaue Analyse der Adsorptionsisothermen sind die Vibrationsfrequenzen normal zur Oberfläche in harmonischer Näherung von ROSS und OLIVIER [4] berechnet worden. Die erhaltenen Energiewerte betragen für das System H_2 an Aktivkohle: $\hbar \omega_{\perp} = 41,4$ meV und für das System CH_4 an Aktivkohle: $\hbar \omega_{\perp} = 10$ meV. Für die übrigen Systeme, C_2H_2 und C_2H_4 an Aktivkohle, sind uns keine Berechnungen dieser Vibrationsfrequenzen bekannt. Diese Frequenzen dürften etwas kleiner ($\approx 5-10$ meV) als die vom Methan sein. Eine mögliche Erklärung für die Nichtbeobachtung einzelner Peaks im unelastischen Teil der Spektren ist eine aus mehreren Gründen erfolgte Linienverbreiterung. Stark anharmonische Potentiale und grosse Oberflächenheterogenität sind die zwei wahrscheinlichsten Gründe. Beim Wasserstoff mit einem Adsorptionspotential P von 63 meV [4] ist der erste angeregte Zustand ($3/2 \hbar \omega_{\perp} = 62$ meV) so hoch, dass bei einem Potentialverlauf gemäss Figur 1a oder Figur 1c, das Molekül nur im Grundzustand lokalisiert ist. Eine solche Situation ist höchst anharmonisch: Anstelle scharfer Energieniveaus treten breite Energiebänder auf. Bei den übrigen Sorbend-Adsorbenssystemen (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2)

⁸⁾ Die Numerierung der Eigenschwingungen ist dieselbe wie bei HERZBERG [27].

ist die Situation ähnlich. Die Adsorptionspotentiale sind zwar grösser [4] ($P = 122$ meV für CH_4 und $P \approx 175$ meV für C_2H_4), der Umstand aber, dass χ beträchtlich kleiner als P sein kann, ergibt wiederum starke Linienverbreiterung.

Bei den Wasserstoffmessungen mag ferner die schwache Besetzung ($\hbar \omega/kT \approx 6$) ein weiterer Grund für das negative Resultat sein.

Die Vibrationsfrequenzen der adsorbierten Moleküle parallel zur Oberfläche sind unseres Wissens bis jetzt noch nicht bestimmt worden. Deren Grösse hängt von der Potentialform und vom Verhältnis χ/P ab. Für unsere Adsorptionssysteme dürfte $\hbar \omega_{\parallel}$ etwa 1–5 meV betragen. Die auffallend starke Streuintensität im niederenergetischen, ($\varepsilon < 5$ meV) unelastischen Teil der Spektren pseudolokalisiert adsorbierter Moleküle (Fig. 10, 11 und 12) ordnen wir diesen Vibrationsfrequenzen zu. Durch Energieverlustmessungen an möglichst homogenen Adsorbentien bei tiefen Temperaturen (ca. 20°K) sollten die Adsorptionsfrequenzen beobachtet und eindeutig bestimmt werden können.

Entsprechend der Mobilität der adsorbierten Moleküle beobachten wir drei verschiedene Typen von Intensitätsverteilungen der unelastisch gestreuten Neutronen.

Acetylen bei Raumtemperatur (Fig. 11 und 12) streut, wie der Vergleich mit den gerechneten KRIEGER-NELKIN-Kurven zeigt, wie das freie Gasmolekül bei derselben Temperatur. Wir dürfen deshalb annehmen, dass sich das Molekül frei längs der Oberfläche bewegt und dass die Molekülrotationen nicht behindert sind. Das Resultat entspricht dem Modell eines zweidimensionalen Gases. Die ausgeprägte Schulter oberhalb 50 meV ist wie beim Gasspektrum (Fig. 6) inneren Molekülrotationen zuzuordnen.

Die Interpretation der zwei anderen Typen von unelastischen Spektren ist nicht frei von Vieldeutigkeiten. Wasserstoff bei 85°K und 82°K bzw. Methan bei 89°K und 82°K (Fig. 8 und 9) weisen weiterhin ein gasähnliches Spektrum auf, das Intensitätsmaximum der unelastisch gestreuten Neutronen liegt aber höher als das nach KRIEGER-NELKIN berechnete. Dieses Ergebnis entspricht dem Modell einer zweidimensionalen Flüssigkeit.

Die Verhärtung des Spektrums kann verschiedene Gründe haben:

- Die Gültigkeit des Massentensormodells ist bei tiefen Temperaturen beschränkt, da die Bedingung $B \ll kT$ nicht mehr erfüllt ist.
- Die Intensität der Adsorptionsvibrationen überlagert sich dem «Gasspektrum» und verzerrt dadurch scheinbar das Rotationsspektrum.
- Die Rotationen der adsorbierten Moleküle sind behindert. Dieser Grund dürfte beim adsorbierten Methan kaum zutreffen, da beim kugelsymmetrischen Methanmolekül, selbst in der flüssigen Phase, nach Messungen von HAUTECLER und STILLER [28], die Rotationen unbehindert sind.
- Die adsorbierten Moleküle bewegen sich längs der Oberfläche entsprechend dem Sprungdiffusionsmodell [20], [21]. Bei $\tau_0 \gg \tau_1$ und $\tau_0 \gg 1/\nu_{vibr}$ verhalten sich die adsorbierten Moleküle wie in einem quasikristallinen Körper mit Debye-ähnlichem Frequenzspektrum.

Eine eindeutige Entscheidung für eine oder mehrere der oben erwähnten Ursachen für die Verschiebung des Intensitätsmaximums kann anhand der vorliegenden Experimente nicht getroffen werden. Die Form der Intensitätsverteilung der an

pseudolokalisierten adsorbierten Molekülen unelastisch gestreuten Neutronen (Fig. 10, 11 oben und 12 oben) weicht aber so stark vom KRIEGER-NELKIN Rotationsspektrum ab, dass wir annehmen, dass die letztgenannte Ursache bei zunehmender Lokalisierung der Moleküle überwiegt.

c) Sorbendspektren, elastische Neutronenstreuung

Analog den unelastischen Spektren unterscheiden sich auch die elastischen Spektren entsprechend der Mobilität der adsorbierten Moleküle. Acetylen bei Raumtemperatur (Fig. 11 und 12 untere Bildhälfte) ist längs der Adsorbensoberfläche so frei beweglich, dass keine elastische Neutronenstreuung möglich ist. Eine gegenüber der Gasmessung minimal grössere Intensität im elastischen Teil weist darauf hin, dass selbst bei $kT \gg \chi$ ein kleiner Bruchteil der Moleküle lokalisiert ist.

Adsorbierte Wasserstoff- und Methanmoleküle streuen die Neutronen bei Temperaturen um 85°K quasielastisch. Ein beachtlicher Anteil der Moleküle besitzt also genügend thermische Energie $kT > \chi$, um das Potential χ zu überwinden und längs der Oberfläche zu diffundieren.

Die nach dem einfachen Diffusionsmodell (Gleichung (22))⁹⁾ abgeschätzten Diffusionskoeffizienten D_{exp} sind in Tabelle V zusammengestellt. Als Vergleich sind die von verschiedenen Autoren [28], [29], [30] veröffentlichten Werte der Selbstdiffusionskoeffizienten D_s von flüssigem Methan beigefügt.

Tabelle V
Diffusionskoeffizienten

Sorbend	Adsorbens	Temperatur [°K]	D_{exp} [cm ² /sec]	D_s [cm ² /sec] a)
CH ₄	Merck	89	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,85 \times 10^{-5}$ [29], [30] $2,1 \times 10^{-5}$ [28]
CH ₄	Saran	82	$1,1 \times 10^{-5}$	
H ₂	Merck	85	$1,1 \times 10^{-5}$	
H ₂	Saran	82	$0,7 \times 10^{-5}$	
C ₂ H ₄	Merck	85	$0,3 \times 10^{-5}$	

a) Korrigiert auf Sorbendtemperatur.

Die gegenüber der Flüssigkeit kleineren Sorbend-Diffusionskoeffizienten weisen darauf hin, dass sich die Sorbendmoleküle, im Gegensatz zu denen der Flüssigkeit, nach dem Sprungdiffusionsmechanismus bewegen. Falls $\kappa^2 D \tau_0 \ll 1$, ist nämlich für ein festes D die Halbwertsbreite bei Sprungdiffusion kleiner als bei gewöhnlicher Diffusion (Gleichungen (22), (24a), (24b) und (25)).

⁹⁾ Die Halbwertsbreite $\Delta\epsilon$ bestimmt man am einfachsten aus der Neigung der quasielastischen Berylliumkante. Wie in § II.2.d erwähnt, können sich aber systematische Fehler an dieser Stelle des Spektrums stark auswirken. Wir haben deshalb $\Delta\epsilon$ aus dem Intensitätsverlauf links der Be-Kante bestimmt: Nach Abzug der unelastischen Intensität wird eine mit dem Eingangsspektrum gefaltete Lorentzverteilung an die quasielastische Streuintensität durch einen «least square fit» angepasst.

Weiter stellen wir fest, dass das Merck-Aktivkohleadsorbens systematisch grössere Diffusionskoeffizienten D_{exp} ergibt als das Saran-Aktivkohleadsorbens.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der Diffusionskoeffizient D_2 für zweidimensionale Oberflächendiffusion 1,5mal grösser ist als der aus $\Delta\varepsilon$ berechnete Wert D_{exp} .

Wegen der willkürlichen Orientierung der Oberfläche relativ zum $\boldsymbol{\kappa}$ -Vektor messen wir nämlich in unserem Experiment folgenden Mittelwert:

$$D_{exp} = \langle D_2 \rangle_{\Omega} = \frac{1}{3} \text{Spur}\{\vartheta_2\}. \quad (35)$$

Falls $R^2 \ll l^2$ und $\tau_0 \gg \tau_1$ gilt [31]:

$$\vartheta_2 = \begin{pmatrix} \frac{l^2}{4\tau_0} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{l^2}{4\tau_0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (36)$$

(36) eingesetzt in (35) ergibt somit:

$$D_{exp} = \frac{l^2}{6\tau_0} = \frac{2}{3} D_2. \quad (37)$$

D_{exp} entspricht also dem Wert, den man bei räumlich isotroper Diffusion erhält (Gleichung (23)).

Schliesslich zeigen die Figuren 10, 11 und 12 die Spektren der pseudolokalisiert adsorbierten Äthylen- und Acetylenmoleküle bei 85°K und 82°K. Während beim Äthylen noch eine kleine Halbwertsbreite $\Delta\varepsilon$ messbar ist ($D_{exp} = 0,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$), streut Acetylen bei diesen Temperaturen rein elastisch. Die Analyse der 82°K-Spektren des Acetylen-Saran-Systems bei verschiedenen Oberflächenbelegungen θ ergibt für die Messung bei grösserem θ eine pro Streukern und Monitoreinheit kleinere elastische Intensität. Dieser Effekt kann qualitativ wie folgt verstanden werden:

Moleküle adsorbieren an heterogenen Oberflächen vorzugsweise an Stellen grossen Potentials P . Das mittlere Potential $\bar{P}(\theta)$ der besetzten Adsorptionsstellen nimmt somit mit zunehmender Oberflächenbelegung θ ab. Je kleiner $\bar{P}(\theta)$, um so grösser ist aber das mittlere Amplitudenquadrat $\langle u^2 \rangle$ der oszillierenden Moleküle:

$$\langle u_1^2 \rangle < \langle u_2^2 \rangle \quad (38)$$

falls

$$\theta_1 < \theta_2.$$

Beachtet man schliesslich, dass die elastische Neutronenstreuintensität proportional zum DEBYE-WALLER-Faktor ist, so folgt aus (38):

$$\frac{I_{el}(\theta_2)}{I_{el}(\theta_1)} = \frac{e^{-\kappa^2 \langle u_2^2 \rangle}}{e^{-\kappa^2 \langle u_1^2 \rangle}} < 1. \quad (39)$$

Das Verhältnis wird um so kleiner, je stärker die Oberflächenheterogenität ist.

d) Schlussbemerkungen

Ganz allgemein findet man für die von uns untersuchten Sorbend-Adsorbensysteme, dass bei Probertemperaturen höher oder gleich dem Schmelzpunkt des freien Sorbenden die Moleküle längs der Oberfläche diffundieren, während für Temperaturen stark unterhalb des Schmelzpunktes diese Diffusion «eingefroren» ist und somit pseudolokalisierte Adsorption vorliegt. Die Grenzen zwischen den beiden Adsorptionstypen sind nicht scharf, sondern fließend.

An einer Messanlage mit sehr gutem Energieauflösungsvermögen sollte das Diffusionsverhalten zwischen den beiden Extremfällen: pseudolokalisierte Adsorption und zweidimensionales Gas näher untersucht werden.

Dazu schlagen wir folgende Experimente vor:

1. Messen der elastischen Linienverbreiterung $\Delta\varepsilon$ bei kleinen ($\kappa^2 D \tau_0 \ll 1$) und bei grossen Streuwinkeln ($\kappa^2 D \tau_0 \gg 1$). Aus (24a), (24b) und (25) folgt:

$$\Delta\varepsilon = 2 \hbar \kappa^2 D \quad \text{für} \quad \kappa^2 D \tau_0 \ll 1 \quad \text{und} \quad (40)$$

$$\Delta\varepsilon = 2 \hbar / \tau_0 \quad \text{für} \quad \kappa^2 D \tau_0 \gg 1. \quad (41)$$

D und τ_0 können also im Prinzip aus dem Verlauf der Funktion $\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon(\kappa^2 D \tau_0)$ bestimmt werden.

Bei bekanntem D und τ_0 berechnet sich nach Gleichung (23) die mittlere Sprungdistanz l zu:

$$l = (6 \tau_0 D)^{1/2}. \quad (42)$$

2. Bestimmen von τ_0 nach der oben erwähnten Methode bei verschiedenen Temperaturen. Nach WERT und ZENER [32] besteht zwischen der Oszillationszeit τ_0 und der Aktivierungsenthalpie ΔH folgender Zusammenhang:

$$\tau_0 = \tau'_0 e^{\Delta H/RT}. \quad (43)$$

Dabei ist ΔH in klassischer Näherung¹⁰):

$$\Delta H = L \chi \quad (44)$$

L ist die Loschmidt'sche Zahl.

Nach DE BOER [2] ist τ'_0 von derselben Grössenordnung wie $1/\nu_{osz}$ der adsorbierten Moleküle.

Die Messungen sollten bei möglichst kleiner Oberflächenbelegung durchgeführt werden, um Sorbend-Sorbend-Wechselwirkungen auf ein Minimum zu reduzieren.

V. Dank

Mein herzlicher Dank gebührt den Herren Prof. Dr. P. E. MARMIER und Prof. Dr. G. BUSCH für ihr förderndes Interesse und ihre Unterstützung dieser Arbeit.

Die Anregung zu dieser Arbeit stammt von Herrn Dr. W. KLEY. Für viele Ratschläge und wertvolle Diskussionen bin ich ihm zu besonderem Dank verpflichtet.

Dank gebührt ebenso Herrn P. DOMINKE für seine aktive technische Assistenz.

¹⁰) Eine genaue Diskussion der in Gleichung (44) gemachten Vernachlässigungen findet man bei ZENER [33]. Die quantenmechanischen Effekte sind so lange unbedeutend, wie $\hbar \omega_{osz}/kT \ll 1$ ist.

Literaturverzeichnis

- [1] Proceedings of the Symposium on Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids, IAEA Vienna (1961, 1963, 1965).
- [2] J. H. DE BOER, *The Dynamical Character of Adsorption* (Clarendon Press, Oxford 1953).
- [3] D. M. YOUNG, A. D. CROWELL, *Physical Adsorption of Gases* (Butterworth, London 1962).
- [4] S. ROSS, J. P. OLIVIER, *On Physical Adsorption* (Interscience Publishers, New York 1964).
- [5] D. E. O'REILLY, *Ad. Catalysis* 12, 31 (1960).
- [6] R. P. EISCHEMS, W. A. PLISKIN, *Ad. Catalysis* 10, 1 (1958).
- [7] H. BOUTIN, H. PRASK, *Surf. Sci.* 2, 261 (1964).
- [8] S. TODIREANU, *Phys. Lett.* 24A, 544 (1967).
- [9] I. LANGMUIR, *J. Am. Chem. Soc.* 38, 2261 (1916); 40, 1361 (1918).
- [10] R. H. FOWLER, E. A. GUGGENHEIM, *Statistical Thermodynamics*, p. 431 (Cambridge University Press 1949).
- [11] M. VOLMER, *Z. phys. Chem.* 115, 253 (1925).
- [12] T. J. KRIEGER, M. S. NELKIN, *Phys. Rev.* 106, 290 (1957).
- [13] G. VERDAN, *Phys. Lett.* 25A, 435 (1967).
- [14] E. FERMI, *Ric. Sci.* 7, 13 (1936).
- [15] V. F. TURCHIN, *Slow Neutrons*, IPST Jerusalem (1965) (Übersetzung aus dem Russischen).
- [16] L. VAN HOVE, *Phys. Rev.* 95, 249 (1954).
- [17] A. C. ZEMACH, R. J. GLAUBER, *Phys. Rev.* 101, 118 (1956).
- [18] R. G. SACHS, E. TELLER, *Phys. Rev.* 60, 18 (1941).
- [19] G. H. VINEYARD, *Phys. Rev.* 110, 999 (1958).
- [20] B. N. BROCKHOUSE, *Suppl. Nuovo Cim.* 9, 45 (1958).
- [21] K. S. SINGWI, A. SJÖLANDER, *Phys. Rev.* 119, 863 (1960).
- [22] J. R. DACEY, *Adv. Chem. Ser.* 33, 172 (1961).
- [23] M. FORTE, *Proc. of the Symp. on Neutron Time-of-Flight Methods*, p. 457 (1961), Saclay.
- [24] G. VERDAN, *Euratombericht EUR 2779.e*.
- [25] A. U. MAC RAE, L. H. GERMER, *Phys. Rev. Lett.* 8, 489 (1962).
- [26] J. A. JANIK, A. KOWALSKA, *Thermal Neutron Scattering*, p. 456, herausgegeben von P. A. Egelstaff (Academic Press London 1965).
- [27] G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure* (D. van Nostrand Comp., New York 1959).
- [28] S. HAUTECLER, H. STILLER, *Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids*, Vol. I, p. 423 (IAEA, Vienna 1963).
- [29] J. NAGHIZADEH, S. A. RICE, *J. chem. Phys.* 36, 2710 (1962).
- [30] B. A. DASANNACHARYA, G. VENKATARAMAN, K. USHA DENIZ, *Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids*, Vol. II, p. 157 (IAEA, Vienna 1965).
- [31] J. K. THOMPSON, J. J. KREBS, H. A. RESING, *J. chem. Phys.* 43, 3853 (1965).
- [32] C. WERT, C. ZENER, *Phys. Rev.* 76, 1169 (1949).
- [33] C. ZENER, *Theory of Diffusion in: Imperfections of Nearly Perfect Crystals*, p. 289 (John Wiley & Sons, Inc., New York 1952).