

18. Vorlesung

4. 7. 1991.

Kleinwinkel - Neutronenstreuung

Kohärente Streuamplitude:

$$f_c = \sum_n b_n e^{-iq\tau_n}$$



für alle Streuzentren

~ Differentieller Wirkungsquerschnitt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_c|^2$$

Wenn alle Atome zum gleichen Isotop gehören
(Kernspin = 0), die aber nicht periodisch ver-
teilt sind, dann:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b^2 \left| \sum_n e^{-iq\tau_n} \right|^2 \sim b^2 \left| \int G_d(\tau) e^{iq\tau} d^3\tau \right|^2$$

↑ Paarkorrelationsfunktion:

die Wahrscheinlichkeit, dass wenn sich ein Atom im
Origo befindet, ein anderes Atom sich im Volumen-
element $d^3\tau$ um τ aufhält.

Korrelationslänge in Flüssigkeiten / amorphen
Festkörpern: τ_c . Für $|\tau| \gg \tau_c \Rightarrow G_d(\tau) = \text{const.} \Rightarrow$
für $q \gg \frac{1}{\tau_c}$ ist $\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto 0$ (keine kohärente Streuung)

$$\text{Für } q = 0 \Rightarrow \frac{d\sigma}{d\Omega} \sim b^2 \left| \int G_d(\vec{r}) d^3 r \right|^2 = N^2 b^2 \neq 0$$

Die Vorwärtsstreuung ist auch für ungeordnete Systeme kohärent. ($q = 0 = G_{000}$).

Für Streuvektoren $|q| \lesssim \frac{1}{\tau_c}$ ist $\frac{d\sigma}{d\Omega} \neq 0$.

Aus $\frac{d\sigma}{d\Omega}(q)$ kann man die Paarkorrelationsfunktion bestimmen.

Typische Strukturen an der Paarkorrelationsfunktion: $\sim 0.2 \dots 0.4 \text{ nm} \quad \therefore q_{\max} \approx 5 \text{ nm}^{-1}$



$$\theta \lesssim 20^\circ$$

Ähnliche Methode: Kleinwinkel-Röntgenstreuung. Vorteil: vor allem an deuterisierten Proben die Paarkorrelationsfunktion kann gemessen werden \Rightarrow Anwendungen in der Biologie.

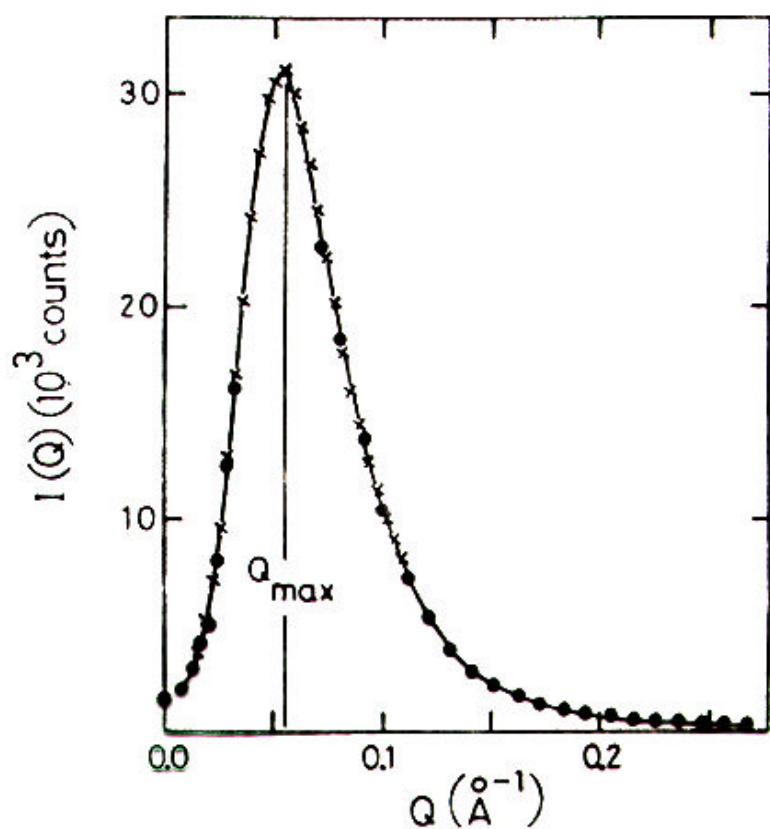


Fig. 13. Scattered intensity as a function of scattering vector Q for an Al-6.8 at.% Zn alloy aged at room temperature. (From Raynal *et al.* 1971.)

Neutronen-Reflektometrie

Bei sehr kleinen Streuwinkeln gilt:

$$\frac{\lambda}{\sin \theta} \gg \text{Gitterkonstante}$$

Für kohärente Vorwärtsstreuung verhält sich die Probenoberfläche wie ein homogenes Medium \Rightarrow die Brechung und Reflexion der Neutronenwellen kann durch Brechungsindizes beschrieben werden.

Brechungsindex (wie bei Mößbauer-Spektroskopie):

$$n = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} N b$$

\uparrow
Dichte der Streuzentren

Für die meisten Substanzen ist $b > 0 \Rightarrow n < 1$.

Typische Werte: $n \approx 1 - 10^{-6}$.

An flachen Oberflächen und Grenzflächen können Neutronen totalreflektiert werden. Für den kritischen Winkel gilt:

$$\cos \theta_c = n$$

$$\sin \theta_c = \sqrt{1 - \cos^2 \theta_c} = \sqrt{1 - n^2} \approx \lambda \sqrt{\frac{Nb}{\pi}}$$

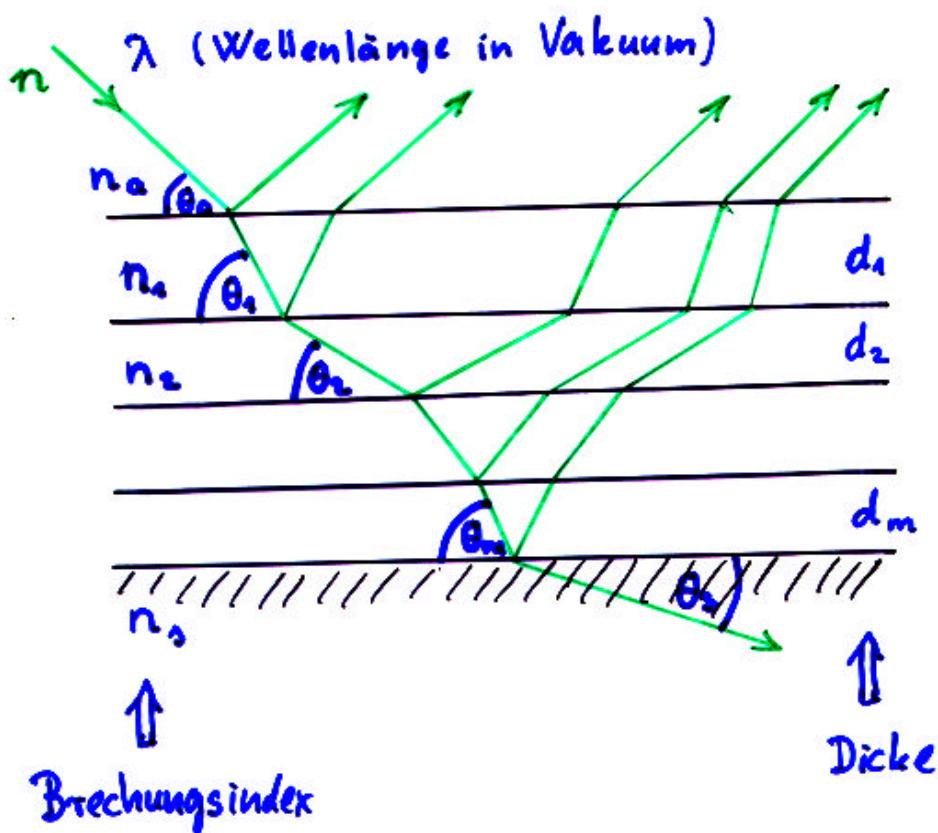
$$\theta_c \approx \lambda \sqrt{\frac{N G}{\pi}}$$

Typische Werte für $\lambda \approx 0.1 \text{ nm}$: $\theta_c \approx 1 \text{ mrad} \approx 0.06^\circ$.

Reflektivität bei $\theta > \theta_c$ ("specular reflection")

kann mit der Fresnel'sche Methode der klassischen Optik bestimmt werden.

Multischichtsystem:



Charakteristische Matrix für Schicht j :

$$\underline{\underline{M}}_j = \begin{pmatrix} \cos \beta_j & -\frac{i}{p_j} \sin \beta_j \\ -i p_j \sin \beta_j & \cos \beta_j \end{pmatrix} \quad j=1, 2, \dots, m$$

mit

$$p_j = n_j \sin \theta_j$$

$$\beta_j = \frac{2\pi}{\lambda} n_j d_j \sin \theta_j$$

$$j = 0, 1, 2, \dots, m, \Delta$$

\uparrow

Luft

\uparrow
Substrat

Charakteristische Matrix des Multischichtsystems:

$$\underline{\underline{M}} = \underline{\underline{M}}_1 \underline{\underline{M}}_2 \cdots \underline{\underline{M}}_m$$

Snellius-Descartes'sches Gesetz:

$$n_a \cos \theta_a = n_1 \cos \theta_1 = \dots = n_j \cos \theta_j = \dots = n_m \cos \theta_m = n_s \cos \theta_s$$

Reflektivität:

$$R = \left| \frac{(M_{11} + M_{12} p_s) p_a - (M_{21} + M_{22} p_o)}{(M_{11} + M_{12} p_o) p_a + (M_{21} + M_{22} p_o)} \right|^2$$

Methode: gemessen wird die Reflektivität R als Funktion von $\lambda / \sin \theta_a$. Kontinuierliche Quelle: bei festem λ (Kristallmonochromator) wird θ_a variiert.
Gepulste Quelle: bei festem θ_a wird λ aus der Flugzeit bestimmt.

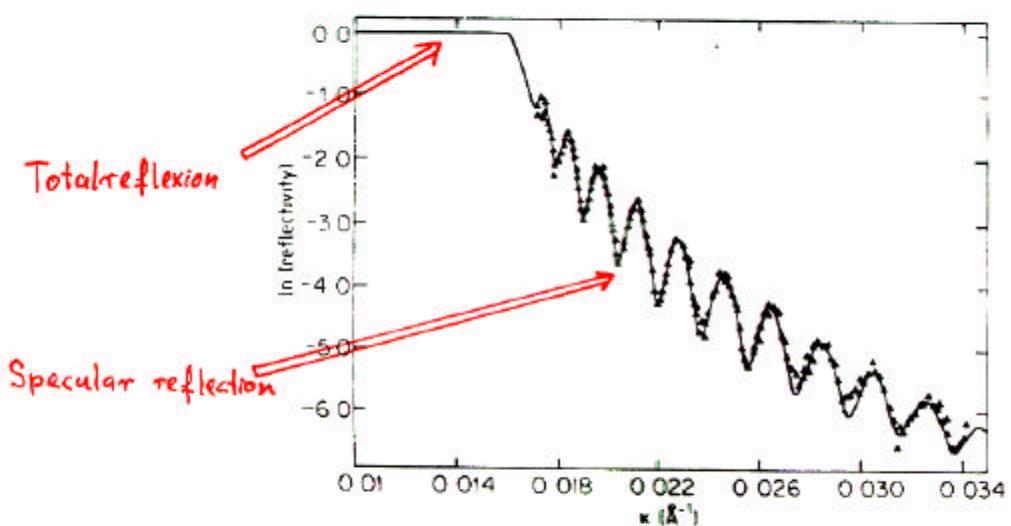


Figure 22. Reflectivity from a silicon nitride film in a silicon substrate at $\theta = 0.5^\circ$ (Δ) data. Curve is a least-squares fit to the data for a film thickness, $d = 2340 \text{ \AA}$, scattering length density $Nb = 0.51 \times 10^{-5}$ and air-layer interface = 180 \AA [76].

- besonders informativ, wenn $Nb_{\text{film}} > Nb_{\text{substrat}}$
- mit polarisierten Neutronen Untersuchung von Oberflächen- und Grenzflächenmagnetismus möglich
- Nachteil: geht nur an sehr glatten Oberflächen

Quasielastische Neutronenstreuung

Das Neutron wird an einem schnell diffundierenden Teilchen gestreut. Energieübertrag:

$$1 \text{ meV} \Rightarrow \Delta E \ll E_n \Leftarrow \approx 100 \text{ meV}$$



Verbreiterung der elastischen Linie
(quasielastische Streuung)

Selbstkorrelationsfunktion eines diffundierenden Teilchens:

$G_s(\underline{r}, t)$. (Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Teilchen, das sich um $t=0$ im Origo befindet, sich zum Zeitpunkt t im Volumenelement d^3r um \underline{r} aufhält, ist $G_s(\underline{r}, t) d^3r dt$.)

Van Hove - Formel:

$$\frac{d^2\sigma_{\text{inc}}}{d\Omega d\omega} = \frac{\sigma_{\text{inc}}}{4\pi} \frac{k}{k_0} S_{\text{inc}}(q, \omega)$$

$$S_{\text{inc}}(q, \omega) = \iiint G_s(\underline{r}, t) e^{i(q\underline{r} - \omega t)} d^3r dt$$

$\frac{d^2\sigma_{\text{inc}}}{d\Omega d\omega}$: doppel-differenzierter Wirkungsquerschnitt
für inkohärente Streuung

$\hbar \omega$: übertragene Energie

$\hbar q$: übertragener Impuls

σ_{inc} : totaler inkohärenter Wirkungsquerschnitt

$\hbar \underline{k}_{\text{ko}}$ } Neutronenimpuls vor der Streuung
 $\hbar \underline{k}$ } nach

$S_{\text{inc}}(q, \omega)$: inkohärente Streufunktion

$$S_{\text{inc}}(q, \omega) = \int I_s(q, t) e^{-i\omega t} dt$$

$$I_s(q, t) = \int G_s(\underline{r}, t) e^{i q \cdot \underline{r}} d^3 r$$

Ähnlicher Ausdruck für **kohärenten** Wirkungsquerschnitt (Intensität der Bragg-Reflexen) mit $G(\underline{r}, t)$.
(Korrelationsfunktion; die Wahrscheinlichkeit dafür, daß wenn sich ein Teilchen um $t=0$ im Origo befindet, ein äquivalentes Teilchen sich zum Zeitpunkt t in Volumenelement $d^3 r$ um \underline{r} aufhält.)

Beispiel: Diffusion in Wasser

Ansatz: klassische (kontinuierliche) Diffusion.

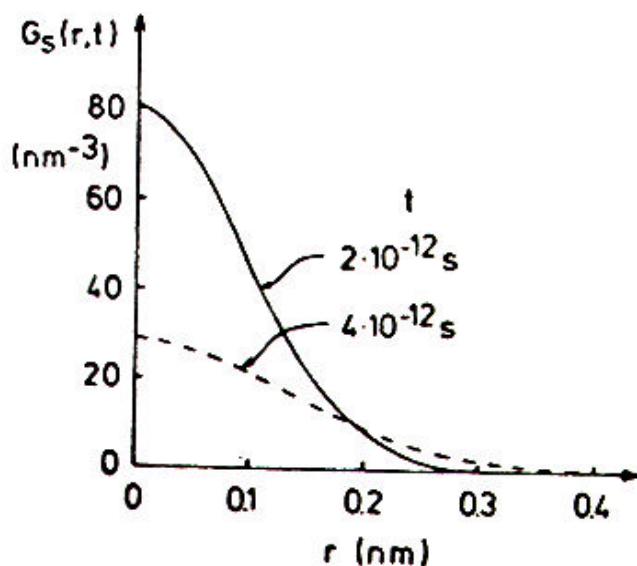
Zweites Fick'sches Gesetz:

$$\frac{\partial G_s(\underline{r}, t)}{\partial t} = D \Delta G_s(\underline{r}, t)$$

↑
Selbstdiffusionskoeffizient

Anfangsbedingung: $G_s(\underline{r}, 0) = \delta(\underline{r})$

Normierung: $\int G_s(\underline{r}, t) d^3 r = 1$



$$G_s(\underline{r}, t) = (4\pi D t)^{-3/2} e^{-\frac{r^2}{4Dt}}$$

Abb. 10.15:

Radiale Abhängigkeit der Selbstkorrelationsfunktion, berechnet nach Gleichung (10.35) für $D = 2,13 \cdot 10^{-5}$ cm²/s (realistischer Wert für Wasser bei 25°C)

"Diffusionsgeschwindigkeit" $\approx \frac{0.1 \text{ nm}}{10^{-12} \text{ s}}$

Ist die Diffusion tatsächlich kontinuierlich?

Streuaktion:

$$S_{\text{inc}}(\underline{q}, \omega) = \int (4\pi D t)^{-3/2} e^{-\frac{\underline{q}^2}{4Dt}} e^{i(\underline{q}\cdot \underline{r} - \omega t)} d^3 r dt =$$

$$= \frac{1}{\pi} \frac{D q_r^2}{\omega^2 + (D q_r^2)^2}$$

↑

Lorentz-Verteilung

$$\text{FWHM: } \Delta\omega = 2D q_r^2$$

Messung: Kleinwinkelstreuung ($\theta \lesssim 10^\circ$) im

Drei-Achsen- oder Flugzeitspektrometer.

Elastische Linie: $|\underline{k}| = |\underline{k}'| \div \omega = 0$. Gemessen

wird der inkohärente Wirkungsquerschnitt (Streuaktion)

für verschiedene Streuvektoren und Energien.

↓

$$\begin{aligned} q_r &= 2k \sin \theta = \\ &= 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda} \end{aligned}$$

$(|\underline{k}| \approx |\underline{k}'|)$

↓

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{m v^2}{2 \hbar} \quad \text{oder} \\ \omega &= \frac{\pi^2 n \hbar}{2 m d^2 \sin^2 \theta} \end{aligned}$$

**Abweichungen vom $\Delta\omega = 2Dq^2$ -Verhalten:
bei kleinen Abständen keine kontinuierliche Diffusion**

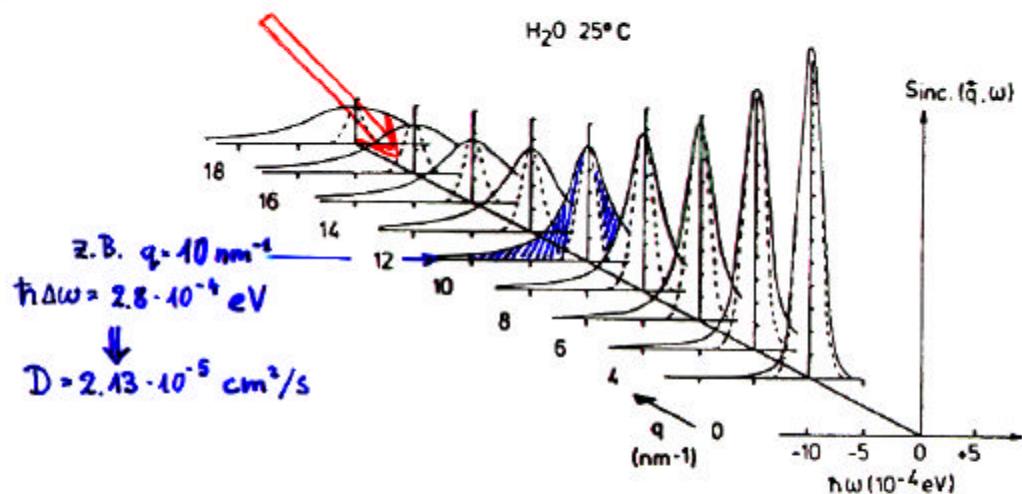


Abb. 10.16: Gemessene Streufunktionen $S_{\text{inc.}}(\vec{q}, \omega)$ für Wasser bei 25°C für verschiedene Werte von q . Die gestrichelten Kurven geben die experimentelle Auflösung an (SAK 62)

Beispiel: Diffusion von H in Pd

Ansatz: Sprunghafte Diffusion (typisch für Festkörper).

Pd-Metall: kubisch flächenzentriert.

H diffundiert zwischen den Oktaederplätzen.

- Mittlere Verweilezeit auf einem Gitterplatz:

$$\bar{\tau} \gg \tau(\text{Sprung})$$

Ratengleichung für Teilchen, die zum Zeitpunkt $t=0$ im $\underline{x} = \underline{0}$ waren im Volumenelement d^3r um \underline{x} zum Zeitpunkt t :

$$\frac{\partial}{\partial t} G_s(\underline{x}, t) = -\frac{1}{\bar{\tau}} G_s(\underline{x}, t) + \frac{1}{z \bar{\tau}} \sum_{i=1}^z G_s(\underline{x} + \underline{l}_i, t)$$

Koordinationszahl

Ortsvektoren von \underline{x} zu den Nachbarplätzen

Fourier-Transformation bezüglich des Ortes:

$$\frac{\partial}{\partial t} I_s(\underline{q}, t) = -\frac{1}{\bar{\tau}} I_s(\underline{q}, t) + \frac{1}{z \bar{\tau}} \sum_{i=1}^z \int G_s(\underline{x} + \underline{l}_i, t) e^{i \underline{q} \cdot \underline{x}} d^3r$$

$$\int \underbrace{G_s(\underline{x} + \underline{l}_i, t)}_{I'} e^{i \underline{q} \cdot \underline{x}} d^3r = \underbrace{\int G_s(\underline{x}', t) e^{i \underline{q} \cdot \underline{x}'} d^3r}_{I_s(\underline{q}, t)} \cdot e^{-i \underline{q} \cdot \underline{l}_i} = I_s(\underline{q}, t) e^{-i \underline{q} \cdot \underline{l}_i}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} I_s(\underline{q}, t) = -\frac{1}{\bar{\tau}} I_s(\underline{q}, t) + \frac{1}{2\bar{\tau}} \sum_{i=1}^z e^{-i\underline{q} \cdot \underline{l}_i} I_s(\underline{q}, t) =$$

$$= -\frac{1}{\bar{\tau}} \frac{1}{z} \left[z - \sum_{i=1}^z e^{-i\underline{q} \cdot \underline{l}_i} \right] I_s(\underline{q}, t)$$

$\overbrace{\sum_{i=1}^z 1}^{\uparrow}$

$$f(\underline{q}) = \frac{1}{z} \sum_{i=1}^z (1 - e^{-i\underline{q} \cdot \underline{l}_i})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} I_s(\underline{q}, t) = -\frac{1}{\bar{\tau}} f(\underline{q}) I_s(\underline{q}, t)$$

Lösung:

$$I_s(\underline{q}, t) = e^{-\frac{f(\underline{q})}{\bar{\tau}} t}$$

Die Streufunktion:

$$S_{\text{inc}}(\underline{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} I_s(\underline{q}, t) e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{f(\underline{q})}{\bar{\tau}}}{\omega^2 + \left(\frac{f(\underline{q})}{\bar{\tau}}\right)^2}$$

$$\downarrow$$

Lorentz-Verteilung

$$\text{FWHM: } \Delta\omega = \frac{2f(\underline{q})}{\bar{\tau}}$$

$$\uparrow$$

Richtungsabhängig!

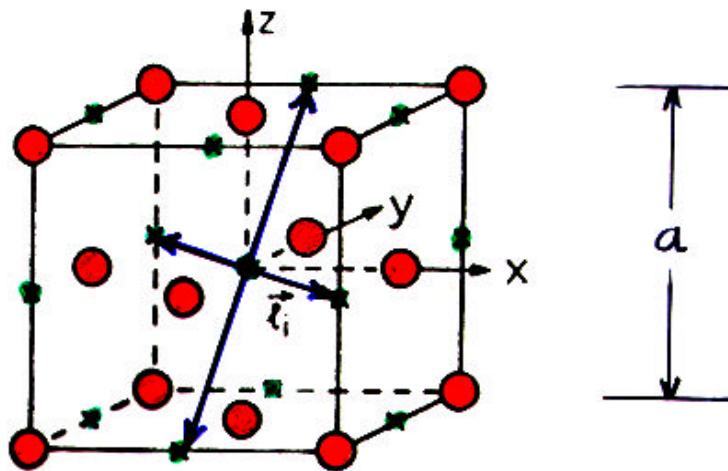


Abb. 10.17:

Einheitszelle von kubisch-flächen-zentriertem Pd mit Oktaederplätzen (x). Das im Text verwendete Koordinatensystem (x, y, z) und die Richtung der Sprungvektoren \vec{r}_i vom zentralen Oktaederplatz zu den 12 nächsten Nachbarplätzen sind angegeben

$$f(\underline{q}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^8 (1 - e^{-iq_i l_i}) =$$

$$= \frac{1}{6} \left[6 - \cos \frac{a}{2} (q_x + q_y) - \cos \frac{a}{2} (q_x - q_y) - \right.$$

$$- \cos \frac{a}{2} (q_x + q_z) - \cos \frac{a}{2} (q_x - q_z) -$$

$$\left. - \cos \frac{a}{2} (q_y + q_z) - \cos \frac{a}{2} (q_y - q_z) \right]$$

Ergebnis: Die Diffusion von Wasserstoff in Palladium findet zwischen Oktaeder- und nicht zwischen Tetraederplätzen statt.

Ähnliche Information entnimmt man aus der Form und der Breite der Mößbauer-Linie, wenn die resonanten Kerne (und nicht nur ihre Nachbaren diffundieren).

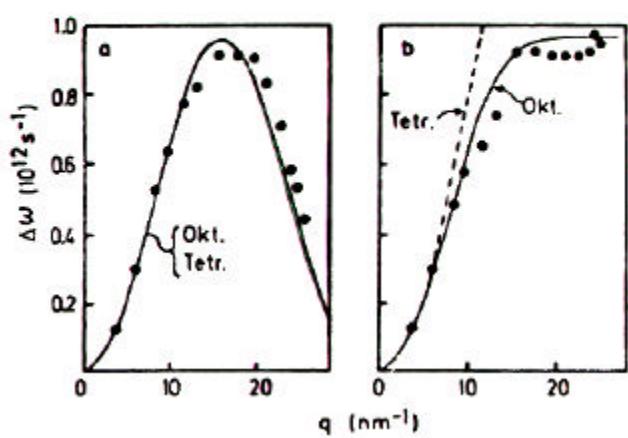


Abb. 10.18: Quasielastische Linienbreite als Funktion des Streuvektors q für Streuung in $\langle 100 \rangle$ -Richtung (a) und für Streuung in $\langle 110 \rangle$ -Richtung (b). Die durchgezogenen Linien sind berechnet für Sprünge zwischen benachbarten Oktaederplätzen mit einer mittleren Verweilzeit auf einem Gitterplatz von $\bar{\tau} = 2,8 \cdot 10^{-12}$ s. Die gestrichelte Kurve, die keine Übereinstimmung ergibt, berechnet man bei Annahme von Sprüngen des Wasserstoffs über Tetraederplätze. Bei Streuung in $\langle 100 \rangle$ -Richtung (a) fallen die berechneten Kurven in beiden Modellen zusammen (ROW 72)

Inelastische Neutronenstreuung

Energie und Impuls thermischer Neutronen ist mit mit Energie und Impuls der Phononen und Magnonen vergleichbar. \Rightarrow Neutron ist die ideale Sonde zur Untersuchung elementarer Anregungen in Festkörpern. Ausnahme: Materialien mit hoher Neutronenabsorption (z.B.: Cd, Sm, Gd).

Quasiimpuls-Erhaltung (Bragg-Bedingung):

$$\underline{k} = \underline{k}' + \underline{G}_{hkl} \pm \underline{q}$$

+ : Erzeugung

- : Vernichtung

einer Elementaranregung

Energieerhaltung:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} \pm \hbar \omega(\underline{q})$$

Beispiel: Phononendispersionszweige in Kupfer

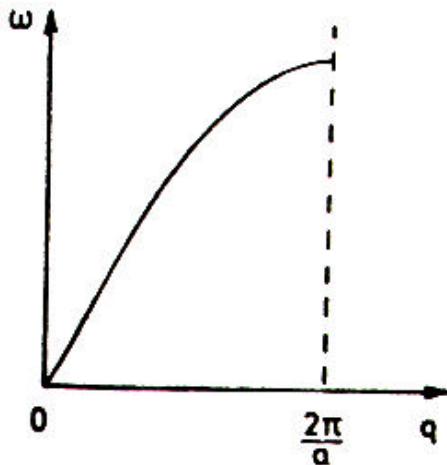
Cu: kubisch - flächenzentriert

Schwingungsmodell: gegeneinanderschwingende Atomebenen

Dispersion:

$$\omega(\underline{q}) = \sqrt{\frac{4C}{M}} \sin \frac{1}{2} q_d d$$

Federkonstante
↓
Atommasse ↑
Netzebenenabstand



$$\omega(q) = \sqrt{\frac{4c}{M}} \sin \frac{1}{2} q d$$

Abb. 10.19:

Dispersionsrelation für das einfache Modell schwingender Ebenen im kubisch-flächenzentrierten Kristall ($q \parallel [100]$)

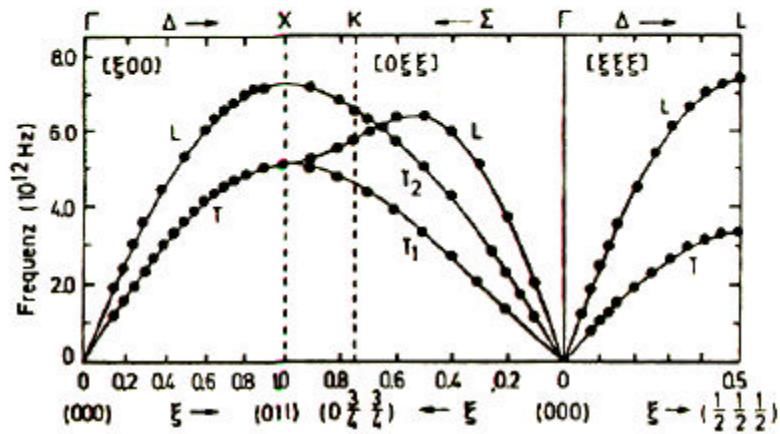
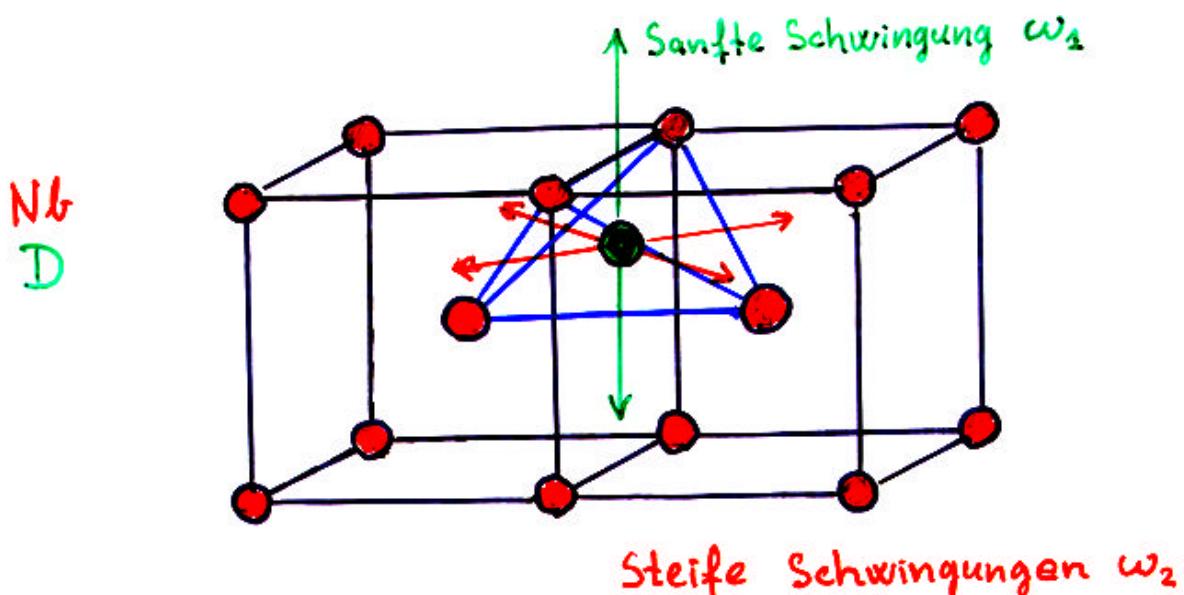


Abb. 10.20: Phononen-Dispersionskurven für Kupfer in drei verschiedenen Richtungen von \hat{q} (DOR 82). Am oberen Rand des Bildes sind Symmetriepunkte im reziproken Raum angegeben. Die durchgezogenen Kurven wurden aus einer Modellrechnung gewonnen (NIC 67). Man sieht, daß das sinusförmige Verhalten von Abb. 10.19 den wirklichen Verlauf nur sehr grob wiedergibt

Beispiel: Lokale Schwingungen von Wasserstoffisotopen in Nb

Nb: kubisch-raumzentriert



Der Wasserstoff schwingt unabhängig vom Rest des Gitters (Schwingung im festen Potential \div Einstein-Modell \div Lokale Schwingung \div Optische Phononen ohne Dispersion: ω hängt nicht von \mathbf{q} ab).

Intensität der Linie $\omega_2 = 2 * \text{Intensität der Linie } \omega_1$

Im einfachen harmonischen Modell erwartet man $\omega_2 = \sqrt{2} \omega_1$. Die nächste Anregung für den harmonischen Oszillator ω_1 ist $2\omega_1$. Diese Anregung wird bei etwas niedrigerer Energie beobachtet \Rightarrow Anharmonizität.

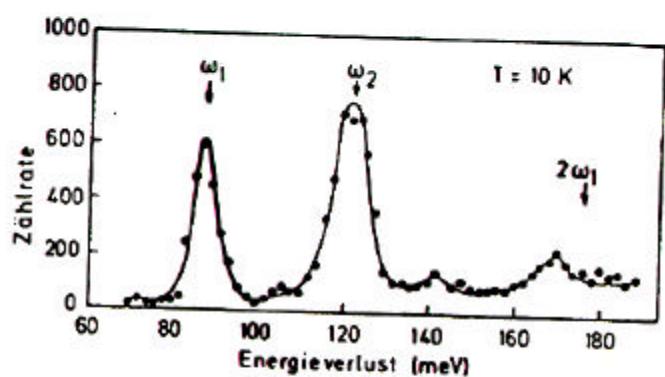


Abb. 10.21: Energieverlustspektrum für inelastisch gestreute Neutronen an Niobdeuterid ($\text{NbD}_{0,85}$) bei 10 K (RIC 80)

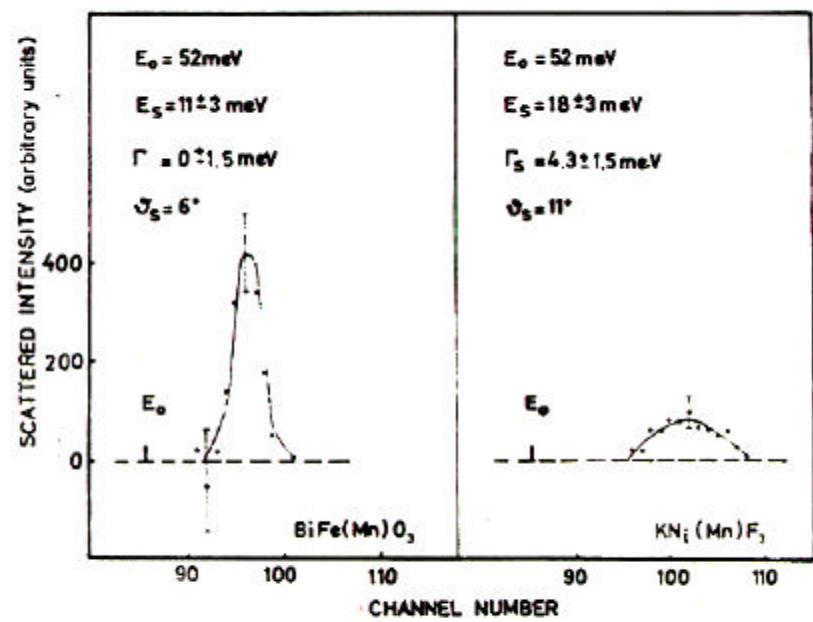


FIG. 2. Virtual levels as observed by incoherent scattering in $\text{KNi}(\text{Mn})\text{F}_3$ and $\text{BiFe}(\text{Mn})\text{O}_3$.

Neutronen-Rückstreuспектroskopie

Die Breite der Bragg-Reflexion hängt vom Streuwinkel ab. Bei $2\theta = 180^\circ$ (Rückstreuung) ist die Linienbreite für einen unendlichen, idealen Kristall im Prinzip gleich Null.

Praktisches Minimum: $\sim 10^{-7}$ eV. Das ist die Größenordnung der HFVVW, d.h. eine Auflösung, die mit derer der Mößbauer-Spektroskopie vergleichbar ist. Die Energie der Neutronen kann auch hier mit dem Doppler-Effekt moduliert werden.

Beispiel: Hyperfeine Aufspaltung des V-Kerns im antiferromagnetischen V_2O_3 .

$$\text{Aufspaltung: } 13.6 \text{ cm/s} \div 0.88 \mu\text{eV} \div 19 \text{ T}$$

$$\text{bei } T = 7 \text{ K}$$

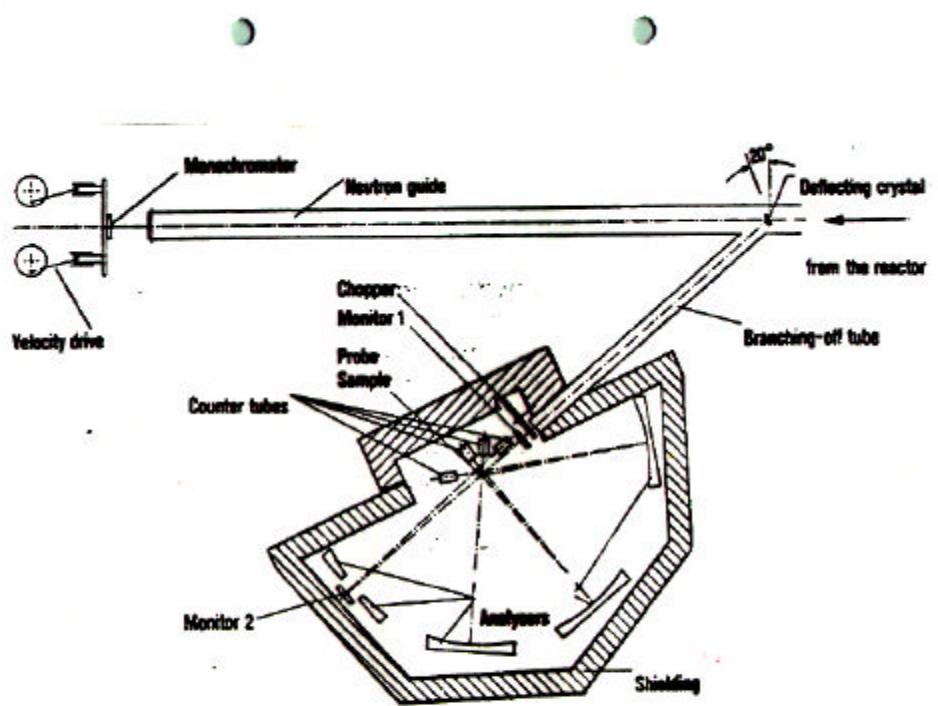
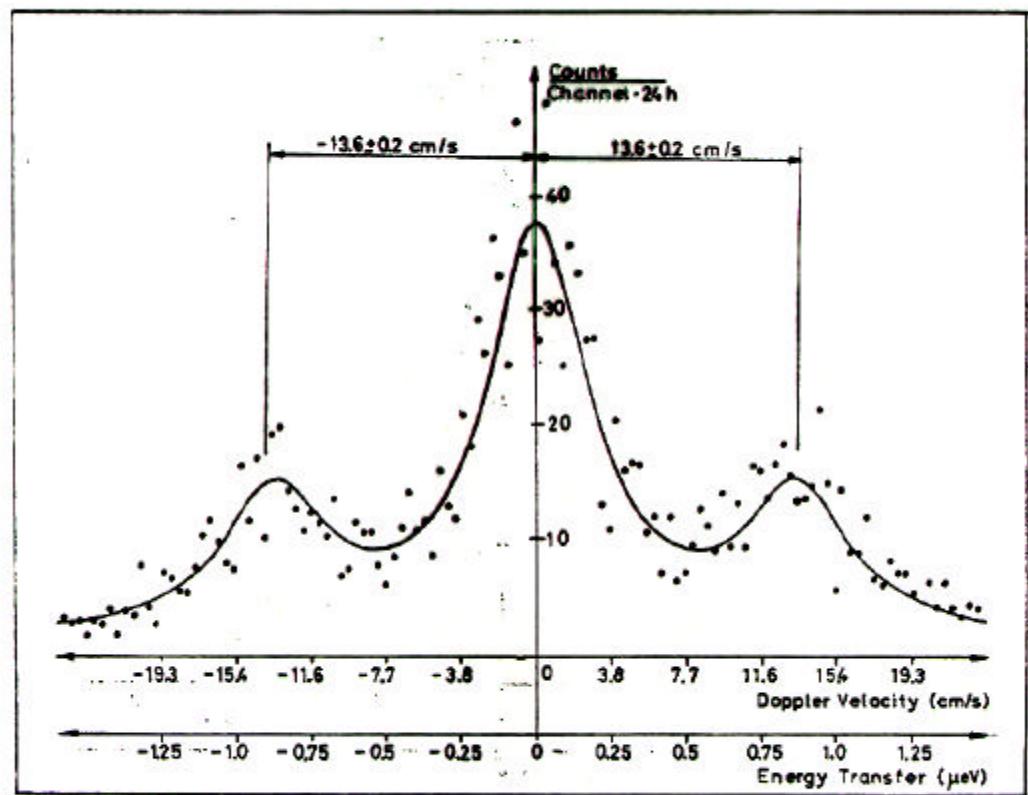


FIG. 2. Backscattering spectrometer.



Neutronen - Spin - Echo

Das Auflösungsvermögen der Neutronenstreuung kann i.a. nur auf Kosten der Intensität erhöht werden. Durch Anwendung einer Fokusierungsmethode wird dieser Regel außer Kraft gesetzt.

Neutronenspins können in einer "90°-Spule" um 90° gedreht werden \Rightarrow Präzession.

In einer zweiten 90°-Spule können die Spins, die genau n (ganze Zahl) vollständige Präzessionen durchgeführt haben, wieder in ihre ursprüngliche Richtung gedreht werden.

Oszillation in der Polarisation am Analysator — die Amplitude klingt wegen Energieunschärfe ab.

Höhere Energieauflösung \Rightarrow kleinere Intensität

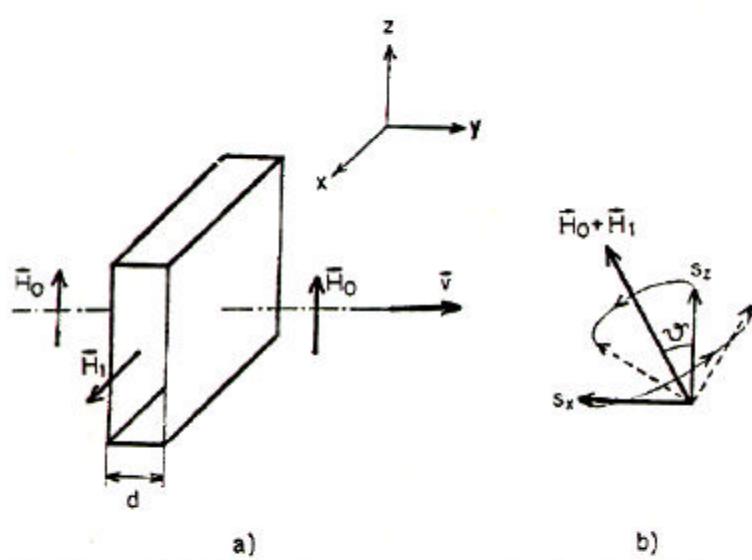


Fig. 1 a and b. The coil device to change neutron spin direction with respect to the magnetic field (a) and its action (b)

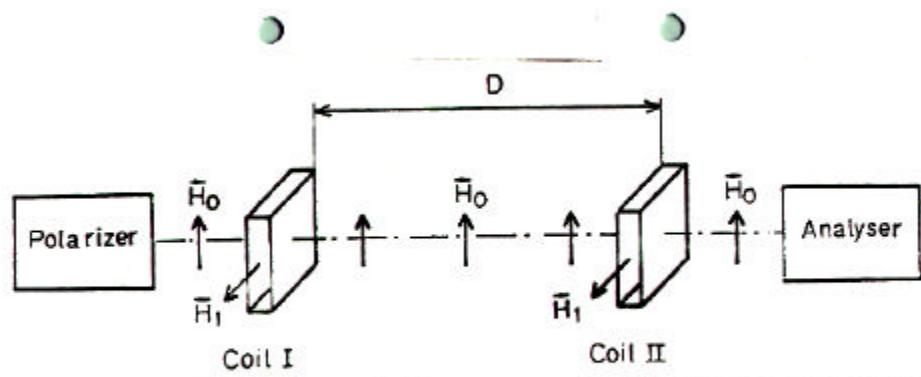


Fig. 2. Experimental set-up for tracing Larmor precession of neutron beam polarization

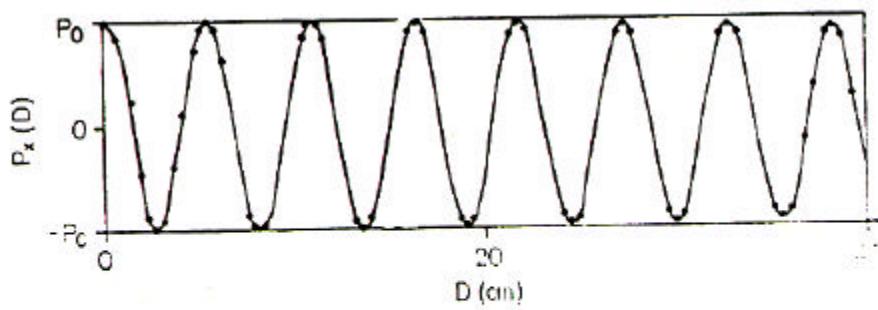


Fig. 3. Larmor precession of neutron beam polarization measured in a magnetic field
 $H_0 = 15.5 \text{ Oe}$ for $\lambda = 1.55 \text{ \AA}$

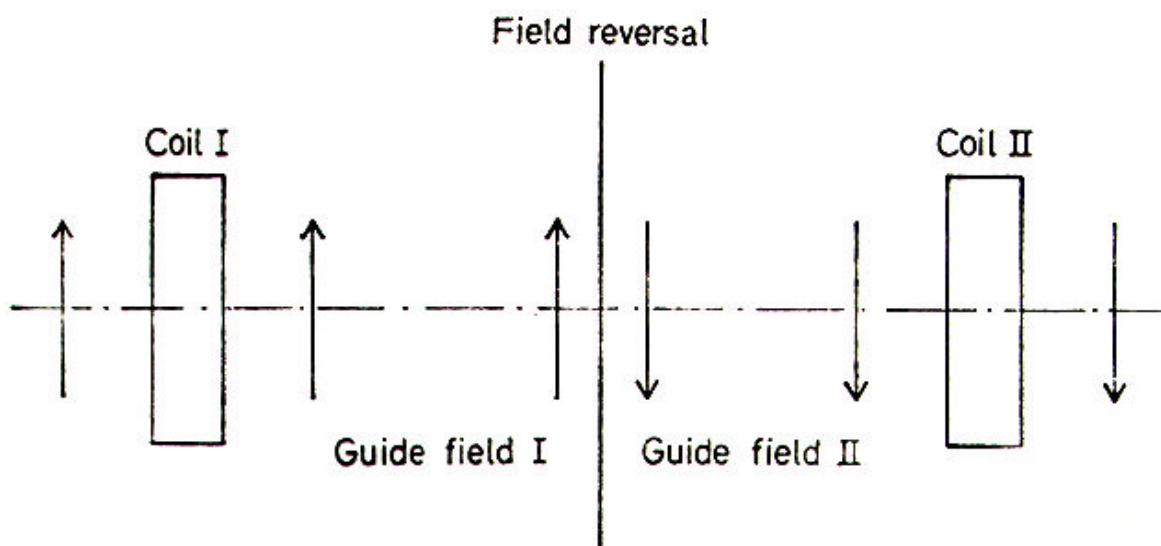


Fig. 4. Neutron spin echo arrangement

Nach einem abrupten Feldumkehr (Stromleitende Platte) werden die außer Phase geratene Spins wieder Phasenfokussiert.

Die Energiestreuung kann wesentlich erhöht werden.

Andere Möglichkeit: Spin-Flipper (zwei 90° -Spulen mit entgegengesetzten Feldern $\Rightarrow 180^\circ$ -Drehung). Das gleitende Feld bleibt konstant.

Inelastische Streuung \Rightarrow Geschwindigkeitsänderung \Rightarrow Phasenänderung. Ergebnis: Fourier-Transformierte der Streufunktion

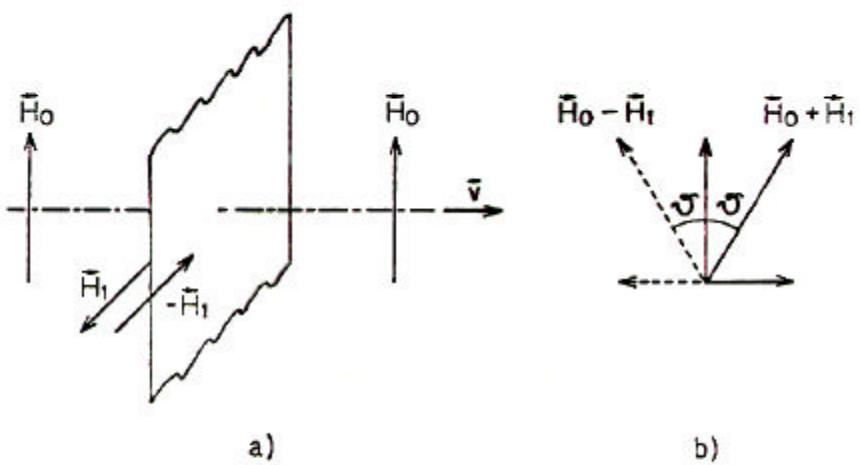


Fig. 5a and b. The sheet device to change neutron spin direction with respect to the magnetic field (a) and its action (b)

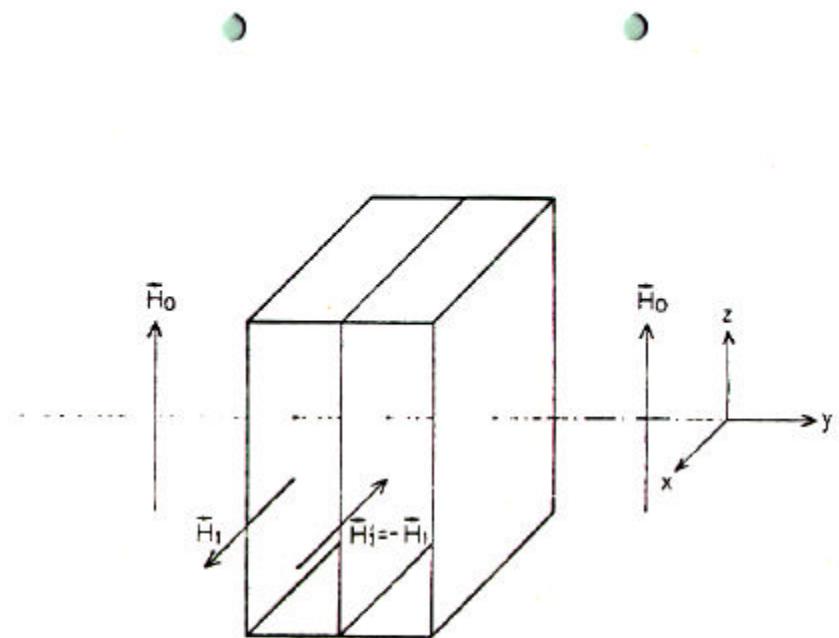


Fig. 6. Neutron spin flipper device

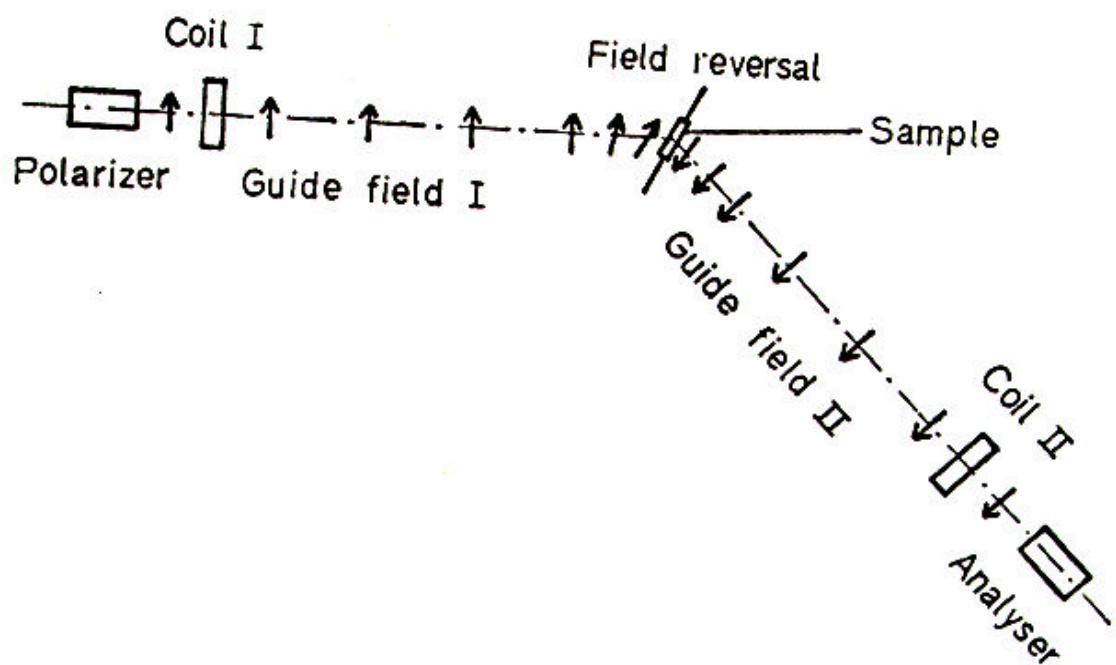
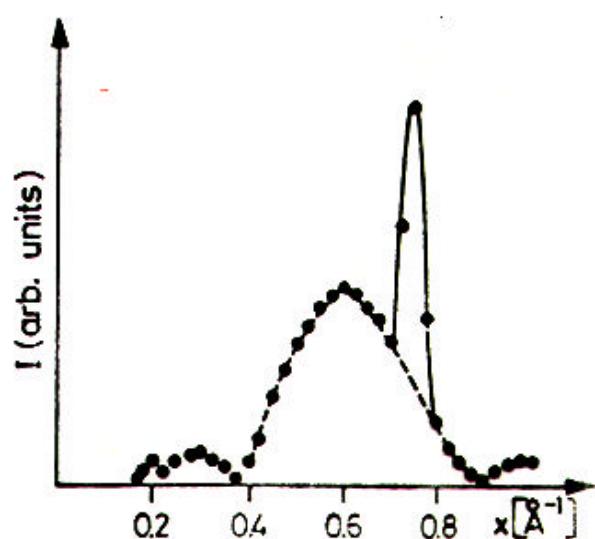


Fig. 7. Neutron spin echo spectrometer arrangement



**FIG. 5. An elastic scattering spectrum
measured by a two-dimensional NSE-Fourier scan.**