

Neutronenbeugung - eine Einführung für Chemiker

Friedrich Frey

Ludwig-Maximilians-Universität München
Department für Geo- und Umweltwissenschaften
Sektion Kristallographie, Außenstelle für Neutronenbeugung Garching

Ziel dieses Artikels ist die Vermittlung eines Grundwissens über die Nutzung thermischer Neutronen, soweit dies für eine chemische Strukturforschung nützlich sein kann. Diese Einführung ist eine wesentlich gekürzte und überarbeitete Fassung eines Skriptums zu einer Vorlesung des Autors über „Neutronenbeugung“, in der auch Themen behandelt werden, die in der vorliegenden Einführung weggelassen wurden. Dieses Skriptum steht für den privaten Gebrauch im web unter www.kri.physik.uni-muenchen.de/geo/crystal/neutronen/lehre.html - passwort-geschützt- zur Verfügung: „Neutronenbeugung“ anklicken, User Namen und Passwort eingeben und bestätigen (Name + PW per E-Mail: f.frey@lmu.de abfragen).

Inhalt des Artikels:

- I. Eigenschaften von Neutronen, Zahlenwerte, generelle Konsequenzen
- II. Neutronenquellen
- III. Nachweismethoden
- IV. Neutronenbeugung: Kernstreuung
- V. Neutronendiffraktometrie
- VI. Anwendungen in der Chemie

Weiterführende **Literatur** (Beispiele):

C. C. Wilson: Single Crystal Neutron Diffraction from Molecular Materials. World Scientific, Singapore (2000).

W.I.F.David, K.Shankland, L.B.McCusker, Ch.Baerlocher (eds.): Structure Determination from Powder Diffraction Data. Ch.5: R.M.Ibberson, W.I.F.David: Neutron Powder Diffraction. IUCr Monographs on Crystallography 13. Oxford Science Publ. (2002)

Historie: Das Neutron wurde 1932 von Chadwick (Nobelpreis 1934) nach Beschuss von Be mit α -Teilchen entdeckt, seine Wellennatur wurde von Elsaesser, Halban, Preiswick, Mitchell & Powers 1936 nachgewiesen. Der erste Kernreaktor ging 1945 in Oak Ridge in Betrieb, das erste Beugungsexperiment wurde von Shull (Nobelpreis 1994) & Wollan 1946 durchgeführt.

I. Eigenschaften „thermischer“ (= „langsamer“) Neutronen

Neutronen sind elektrisch neutrale **Teilchen** mit ...

einer Lebensdauer (als freie Teilchen) von ~ 12 min,
 einer Masse: $m_n = 1.675 \cdot 10^{-27}$ kg; (als „Kugel“: Radius ~ 0.7 fm) (1 fm=„ein Fermi“= 10^{-15} m),
 einem Eigendrehimpuls („Spin“): $s = \frac{1}{2} \cdot \hbar$ ($\hbar = h/2\pi$; h =Planck'sches Wirkungsquantum),
 einem magnetischen Moment: $\mu_n = -1.913 \mu_N$; ($\mu_N = \frac{1}{2} \hbar \cdot e / (m_n \cdot c)$ = Kernmagneton).
 (Bei magnetischen Beugungsexperimenten wird der „Spinzustand“ des Neutrons bez. einer Richtung \mathbf{z} mit $s_z = \pm \frac{1}{2} \cdot \hbar$ angegeben und als „Polarisationszustand“ bezeichnet).

Der **Wellen**-Zustand eines Neutrons lässt sich beschreiben mit ...

einem Wellenvektor \mathbf{k} (in „Flugrichtung“); bzw. einem Impuls: $\mathbf{p} = \hbar \cdot \mathbf{k} = m_n \mathbf{v}$;
 einer Wellenlänge: $\lambda = 2\pi/k = h/p = h/(m_n \cdot v)$; $k = |\text{Betrag von } \mathbf{k}|$; (zu „Kohärenzlänge“: s.S.3)
 einer Geschwindigkeit: $\mathbf{v} = \hbar \cdot \mathbf{k} / m_n$,
 einer Energie: $E = \hbar^2 k^2 / (2m_n) = h^2 / (2m_n \lambda^2)$.

Typische Zahlenwerte für thermische Neutronen sind:

[Die Energien und abgeleitete Größen ergeben sich aus der Moderatortemperatur $T_{\text{mod}} \rightarrow \text{II.}$]

T_{mod}	[K]	116	300	580	Umrechnungsfaktoren
E	[meV]	10	26	50	[1meV= 10^{-3} eV]
λ	[Å]	2.86	1.78	1.28	$\lambda = 0.286/\sqrt{E_{[\text{eV}]}}$
v	[m/s]	1383	2224	3093	$v = 3956/\lambda_{[\text{Å}]}$

Die **Absorption** von Neutronen ist (i.a.) vergleichsweise zu der von Röntgenstrahlen mit vergleichbaren Wellenlängen gering (Abb.1) und bei typischen Probenabmessungen von einigen mm zu vernachlässigen. Vorherige Abschätzungen einer optimalen Probengröße sind dann anzuraten, wenn langwellige („kalte“) Neutronen ($\lambda \geq 2\text{Å}$) genutzt werden sollen, da der Absorptionsquerschnitt thermischer Neutronen μ_{abs} mit $1/v$ variiert.

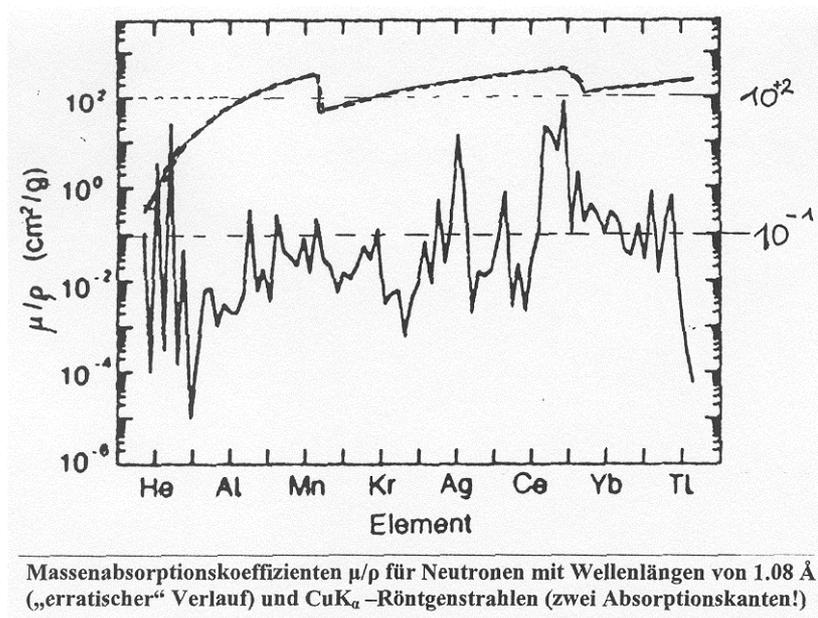


Abbildung 1

Einzelne Elemente – genauer: einzelne Isotope bestimmter Elemente (z.B. ^{149}Sm , $^{\text{nat}}\text{Cd}$, ^{10}B) - zeigen eine hohe Resonanz-Absorption. Bei Nutzung von peripheren Probenumgebungen (Kryostaten, Reaktionsgefäßen,...) ist die Abschwächung des Neutronenflusses J_0 durch Absorption von Interesse. Er reduziert sich nach Durchdringen von Gefäßwänden mit der (Gesamt-) Dicke x [cm] um den Faktor: $e^{-(x/\mu)}$, wobei μ eine „Absorptionslänge“ bezeichnet. **Beispiele** für μ [cm] sind: Al-Metall: ~ 70 ; Fe-Metall: ~ 4.5 ; Cd-Metall: $\sim 8.5 \cdot 10^{-3}$.

Aus den genannten Eigenschaften und Zahlenwerten ergeben sich folgende generellen Aspekte für die Nutzung von thermischen Neutronen für die Struktur-/ Materialforschung:

(1) Die Wellenlängen ($0.4 - 2.5 \text{ \AA} \dots$) liegen im Bereich interatomarer Abstände. Thermische Neutronen können somit – vergleichbar mit Röntgenstrahlen – für die Strukturforschung genutzt werden. Insbesondere der Bereich längerer Wellenlängen ($\lambda \geq \sim 1.8 \text{ \AA}$), der aus Absorptionsgründen im Röntgenfall problematisch ist, ist einfach zugänglich.

(2) Die Neutronen-Energien sind mit den Energien elementarer Anregungen in Festkörpern vergleichbar (1meV bis 100meV). Dynamische Prozesse lassen sich demnach **gleichzeitig** untersuchen (\rightarrow „unelastische“ Neutronenstreuung, Neutronenspektroskopie).

(3) Neutronen können über ihr magnetisches Moment mit magnetischen Momenten in den Proben in Wechselwirkung treten. Dies erlaubt z.B. die Bestimmung von magnetischen Momentdichten von ungepaarten Elektronen (s.VI.) oder die Aufklärung magnetischer Ordnungen (Strukturen).

(4) Wegen der geringen Absorption sind Probenumgebungen (Druckzellen, Öfen, u.a.) „einfacher“ als im Röntgenfall zu gestalten. Untersuchung von Materialproben im cm-Bereich sind möglich.

(5) Geschwindigkeiten thermischer Neutronen liegen im Bereich von 2-3 km/sec: Es lassen sich mechanische Geschwindigkeitsselektoren einsetzen und somit „zeitdispersive“ Flugzeitmethoden neben den winkeldispersiven Beugungs- und Streumethoden verwenden. Bei Beugungsuntersuchungen von „großen“ Materialproben oder bei nur begrenzt erfassbaren Streuwinkelbereichen (Druckzellen!) sind dies (z.B.) Alternativen.

(6) Wegen der fehlenden elektrischen Ladung ist die ionisierende Wirkung thermischer Neutronen gering. Neutronen sind somit „direkt“ kaum nachweisbar. Andererseits sind Strahlenschädigungen bei der Untersuchung „biologischer“ Proben geringer als bei der Verwendung von Röntgenstrahlen.

Vergleich zu Röntgenstrahlen: Neutronenwellen im \AA -Bereich haben Energien im Bereich von einigen 10^{-2} eV und Geschwindigkeiten im Bereich von km/s; Röntgenwellen mit vergleichbaren Wellenlängen haben Energien $E = h \cdot c / \lambda \sim 10^{+4}$ eV ($c =$ Lichtgeschwindigkeit).

Anmerkung zu „Neutronen-Wellenlängen“: Neben der Definition einer Materie-Wellenlänge der Neutronen (de Broglie Beziehung) werden in der Neutronen-Fachliteratur weitere „Wellenlängen“ benutzt (Zerfallslänge, Paketlänge, u.a.). Sie sind im Kontext dieser Einführung unerheblich. Es sei nur darauf hingewiesen, dass sich gelegentlich bei der chemischen Strukturforchung die Frage nach der Kohärenz der Neutronenwellen stellt. Über die Unschärferelation $\Delta p \cdot \Delta x \sim h$ lässt sich eine (longitudinale) **Kohärenzlänge** der Neutronen definieren: $\lambda_c = \lambda^2 / \Delta \lambda$, wobei die relative Unschärfe $\Delta \lambda / \lambda$ - ungleich dem Röntgenfall – über die Selektion des Bandes $\Delta \lambda$ aus dem primären Spektrum einer Neutronenquelle definiert ist.

II. Neutronenquellen

Für praktische Anwendungen sind nur zwei Typen von Bedeutung. Sie beruhen auf der...

(a) **Kern-Spaltung** von ^{235}U : Nach „Zündung“ mit einigen Neutronen führt im „Brennelement“ eines **Reaktors** eine Kettenreaktion zur Freisetzung von Neutronen (kontinuierliche Quelle);

bzw.

(b) **Spallation**: Im Pulsbetrieb werden hochbeschleunigter Partikel (p^+, e^-) auf Schwermetall-Targets (Ta, U, Pb, Hg,...) geschossen. Die getroffenen hochangeregten Target-Kerne emittieren über Abspaltungen („Abdampfen“) energiereiche Neutronen.

Es werden jeweils primäre „schnelle“ Neutronen ($E \sim 10^6 \text{eV} = \text{MeV}$) freigesetzt, eine Moderation auf „thermische“ Energien erfolgt durch Stöße im jeweils umgebenden Medium.

Moderator: 1 MeV-Neutronen sind in einem H_2O – Moderator mit einer Temperatur T ($k_B \cdot T \sim 25 \text{ meV}$) nach 18 Stößen, in schwerem Wasser nach 25 und in einem Graphit Moderator nach 114 Stößen thermalisiert. Die Energie- ($\rightarrow v/\lambda$ -) Verteilung der Neutronen entspricht einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit ergibt sich aus $\frac{1}{2} mv^2 = 3/2 \cdot k_B \cdot T$ bzw. $\lambda = h/(mv)$. Tiefe und hohe Temperaturen des Moderators führen zu einer Verschiebung des Spektrums (\rightarrow „kalte“ / „heiße“ Quellen) (Abb.2).

Typische λ_{max} -Werte sind:

„thermisch“: $T \sim 373 \text{ K}$: $\lambda_{\text{max}} = 1.55 \text{ \AA}$ (FRMII: D_2O)

„heiß“: $T \sim 2000 \text{ K}$: $\lambda_{\text{max}} \sim 0.5 \text{ \AA}$ (FRMII: Graphit)

„kalt“: $T \sim 25 \text{ K}$: $\lambda_{\text{max}} \sim 5 \text{ \AA}$; (FRMII: $\text{D}_2(\text{fl})$)

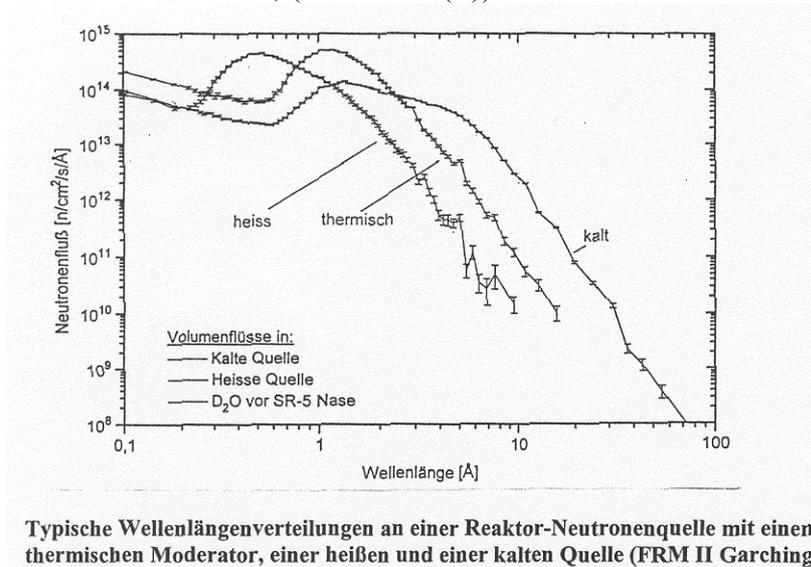


Abbildung 2

„Neutronenflussdichten“ Φ_n [$\text{n}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$] = Anzahl der Neutronen pro Sekunde in einem Volumenelement des Moderators; damit werden die primären Quellstärken angegeben; Reaktoren: Φ_n (im Maximum): z.B. HFR/ILL: $2 \cdot 10^{15}$; FRMII: $6 \cdot 10^{14} \text{ n}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ Spallationsquellen (gepulst: Spitzenflussdichten Φ_n): ISIS/RAL, LANSCE): \sim „100 mal“ höher als Flussdichten (Maximalwerte des kont. Spektrums) bei Reaktoren.

Vor- und Nachteile des jeweiligen Quellen-Typs für Beugungsuntersuchungen bedürfen einer eingehenderen Betrachtung. Beispielweise ist

- an (kontinuierlich betriebene) **Reaktoren** eine Monochromatisierung nötig (\rightarrow fixes λ_0). Korrekturen von Diffraktionsdaten bezüglich λ -abhängiger Größen wie Extinktion, Absorption, Wichtung, Reflex-Profile,...sind einfacher, der Untergrund durch andere Wellenlängen aus dem Spektrum geringer. In der Proteinkristallographie werden zunehmend auch „Laue-Diffraktometer“ eingesetzt, die ein breites Wellenlängenband nutzen.
- an (gepulsten) **Spallations-Quellen** die zeitaufgelöste (time-of-flight:TOF) Methode optimaler einsetzbar, auch kurze Wellenlängen ($\lambda \leq 0.1 \text{ \AA}$) verfügbar und somit auch hohe Impulsüberträge erreichbar.

III. Nachweismethoden

Wegen ihrer fehlenden Ladung (und auch geringen Energie) sind Neutronen nur über eine Kernreaktion in einem Material mit einem hohen Neutroneneinfangsquerschnitt nachweisbar. In fast allen Fällen beruht dann der Nachweis auf der ionisierenden Wirkung von geladenen Spaltprodukten oder ionisierender (Gamma-)Strahlung, die bei der Kernreaktion emittiert wird. Es gibt die unterschiedlichsten Detektoren: Ionisationskammern, Proportionalzählrohre, Szintillationszähler, integrierende Folien (incl. Imaging Plates und CCD Detektoren),..., die alle ihre Vor- und Nachteile haben. Positionsempfindliche Detektoren, die vor allem in der Pulverdiffraktometrie eingesetzt werden, beruhen ebenfalls auf unterschiedlichen Prinzipien. Der Detektortyp ist dem Hauptanwendungszweck des jeweiligen Diffraktometers angepasst.

Beispiele sind:

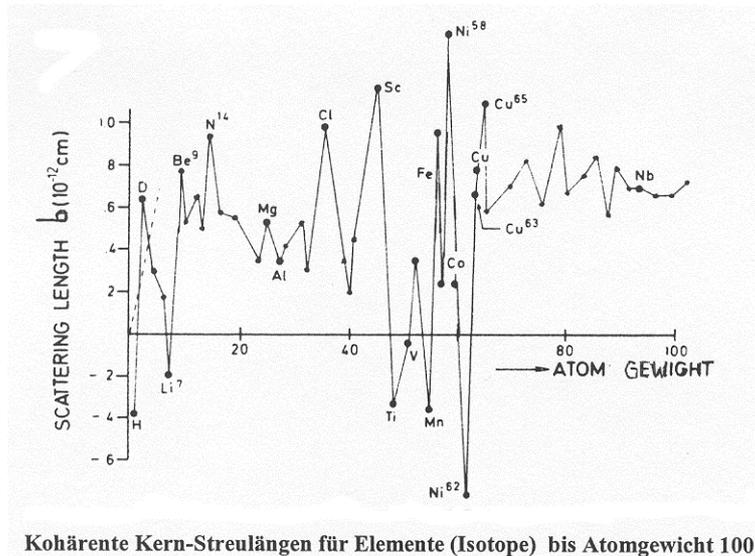
- (a) BF₃-Rohr: $n + {}^{10}\text{B} \rightarrow {}^7\text{Li} + {}^4\text{He} (= \alpha) + \gamma$ (2.79 MeV); α , γ 's ionisieren Füllgas (q-Impuls); hohe Effizienz, „groß“ (ungeeignet für TOF);
- (b) ³He-Rohr: $n + {}^3\text{He} \rightarrow {}^3\text{T} + \text{p} + \gamma$ (0.76 MeV): hohe Absorption, kleine Kammer; (geeignet für TOF-Methoden), empfindlich auch für Gammastrahlen (\rightarrow Untergrund);
- (c) Ionisationskammer mit ²³⁵U ausgekleidet: Spaltneutronen ionisieren (n-Monitor);
- (d) NIP: Neutronen-Imaging Plate („photographische Methode“): Absorber (=“Konverter“, z.B. Gd, ⁶Li): Emission geladener Teilchen \rightarrow PSL (= photostimulated luminescence);
Beispiel: BaFBr:Eu²⁺. Farbzentren werden mittels eines Scanners über LASER-stimulierte Emission ausgelesen, die Anzahl der Neutronen ist proportional der Anzahl der PSL-Photonen. NIP's sind Flächendetektoren mit hoher „Dynamik“, aber „langer“ Auslesezeit.

IV. Neutronenbeugung (Kernstreuung)

Von den bekannten Wechselwirkungen der Neutronen mit Atomen sind – abgesehen von der Absorption - nur zwei Wechselwirkungen für Beugungsuntersuchungen von Bedeutung:

Die **nukleare** Wechselwirkung mit den Atomkernen („**Kernstreuung**“) und eine **magnetische** Wechselwirkung mit resultierenden magnetischen (Spin-/Bahn-) Momenten von Hüllen-Elektronen. Letztere wird in dieser Einführung nicht behandelt, nur ein kurzer Hinweis wird, mögliche Anwendungen in der Chemie betreffend, unter VI. gegeben..

Kernstreuung: Wie dem Namen zu entnehmen ist, findet diese Wechselwirkung mit den Atomkernen statt. (Die quantenmechanischen/ kernphysikalischen Überlegungen bleiben hier außer Betracht). Die Streuzentren sind also „Punkstreuer“. (Vergleiche die Abmessungen eines Kerns mit den Neutronen-Wellenlängen!). Die Streukraft wird durch Streulängen b angegeben, sie korrespondieren zu den atomaren Streufaktoren f_x im Röntgenfall.



Kohärente Kern-Streulängen für Elemente (Isotope) bis Atomgewicht 100

Abbildung 3

(„Kohärente“) Streulängen b (Abb.3):

(a) Kennzeichen sind:

- b -Werte variieren unsystematisch mit dem Atomgewicht A (grobe Abhängigkeit: $b \sim \sqrt[3]{A}$);
- ein typischer mittlerer Wert ist $b \sim 5 \cdot 10^{-13}$ cm (vgl. Tabelle);
vgl. Röntgen-Formfaktor $f_x \sim Z \cdot r_0 \sim 10^{-11}$ cm; Z = Ordnungszahl; r_0 = klass. e-Radius;
- Streulängen sind unabhängig von der Wellenlänge (Energie) der Neutronen:
- Streulängen sind **kernspezifisch**, also **isotopenspezifisch**;
- b -Werte sind **positiv** oder **negativ**: $b > 0$ / $b < 0$ beinhalten einen $180^\circ/0^\circ$ -Phasensprung
- punktförmige Streukraft: Die Streuung ist **nicht winkelabhängig** (kein Formfaktor).

(b) Konsequenzen daraus sind:

- genauere Positionsangaben von Atomen in der Struktur sind möglich (Kern !);
- kein Formfaktor \rightarrow Reflexe bei hohen 2θ messbar \rightarrow z.B.verlässlichere T-Faktoranalysen;
- negative b -Werte bestimmter Isotope/Elemente:
Strukturanalyse: in Patterson-Karten können „negative“ peaks auftreten
Kombination verschiedener Elemente (Legierungen) mit $b_{\text{mittl}} \sim 0$: „Null-Matrix“;
- leichte und schwere Elemente haben generell +/- vergleichbare Streukraft;
- Elemente/Ionen mit nahezu gleichem Z können signifikant unterschiedliche Streukraft aufweisen (Ionisierungszustand unerheblich);
- Streukraft von Isotopen des gleichen Elements können stark variieren (z.B. H, D)
 \rightarrow Kontrastvariation (durch H/D Ersatz in der organische Chemie \rightarrow Bio-Moleküle);
- Streukraft - im Vergleich zum Röntgenfall - um nahezu 2 Größenordnungen kleiner:
 \rightarrow kinematische Beugungstheorie anwendbar.

(c) Ausgewählte Zahlenwerte

	Neutronen b [10^{-12} cm]	Röntgen: $f \cdot r_0$ [10^{-12} cm]		b's der Ni-Isotope	
		$\sin\theta/\lambda=0$	$\sin\theta/\lambda=0.5\text{\AA}^{-1}$		
H	-0.378	0.28	0.02	Ni(nat)	+1.03
D	+0.621	0.28	0.02	^{58}Ni	+1.44
C	+0.661	1.69	0.48	^{60}Ni	+0.030
N	+0.94	1.97	0.53	^{61}Ni	+0.76
O	+0.58	2.25	0.62	^{62}Ni	-0.87
V	-0.048	6.5	2.8	^{64}Ni	-0.037
W	+0.466	20.8	11.4		
Pb	+0.96	23.1	12.9		

Die Stärke der (Kern-) Streuung von Neutronen eines (nicht monoisotopen) Elements ist ein Mittelwert b_{mittl} bezüglich der verschiedenen Isotope des Elementes. Diese mittlere Streulänge wird als die „kohärente“ Streulänge b_{coh} bezeichnet, da „mittlere Atome“ interferenzfähig sind (vgl. Röntgenstreuung an einer „festen Lösung“!).

Es gilt: $\mathbf{b} = \mathbf{b}_{\text{mittl}} = \langle \mathbf{b} \rangle = \mathbf{b}_{\text{coh}}$.

Inkohärenter Streuquerschnitt (Abb.4):

(a) Die (totale) Streuung eines Elementes differiert in der Regel von der mittleren Streukraft. In der Notation von „Streuquerschnitten“ (Einheit: 1 barn = 10^{-24} cm²) gilt:

$\sigma_{\text{tot}} = 4\pi \langle b^2 \rangle = 4\pi [\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2] + 4\pi \langle b \rangle^2 = \sigma_{\text{inc}} + \sigma_{\text{coh}}$; $\langle \dots \rangle =$ Mittelwert über Isotope;
 $\langle b \rangle = \sum c_i b_i$; $\langle b^2 \rangle = \sum c_i b_i^2$; $b_i =$ Streulänge, $c_i =$ Konzentration des Isotops i im Element.
 (Hinweis: Es ist wenig sinnvoll von einer „inkohärenten“ Streulänge zu sprechen!).

In der Diffraktometrie macht sich diese „Isotopeninkohärenz“ als störender diffuser (da nicht interferenzfähiger) Untergrund im Diffraktogramm bemerkbar.

(b) Zusätzlich überlagert sich bei Kernen mit einem Kernspin $I \neq 0$ der Effekt, dass an ein- und derselben Position zwei verschiedene Streulängen b_+ und b_- wirksam werden: Die Stärke der Kernstreuung hängt von den beiden möglichen Einstellung des Neutronenspins zum Kernspin ($J_+ = I + \frac{1}{2}$ und $J_- = I - \frac{1}{2}$). Die Werte b_+ und b_- können sehr unterschiedlich sein und auch unterschiedliches Vorzeichen haben. Deren Gewichte, w_+ und w_- , können (quantenmechanisch) berechnet werden: $w_+ = (I+1)/(2I+1)$; $w_- = I/(2I+1)$. Damit lassen sich dann – in analoger Weise zur Isotopeninkohärenz ($c_i \leftrightarrow w_{+/-}$) – die bezüglich der „Spininkohärenz“ gemittelten Streulängen bzw. inkohärenten Streuquerschnitte ermitteln.
 Beispiel: Vanadium: $|b_+ \approx (-) b_-$, $w_+ \approx w_-$; $b_{\text{coh}} \approx 0$; $\sigma_{\text{inc}} \approx 4.8$ barn.

Tabellenwerte für $\mathbf{b} = \mathbf{b}_{\text{coh}}$; σ_{inc} berücksichtigen immer beide Anteile;

Ein für die Chemie besonders wichtiger Sonderfall betrifft den Wasserstoff mit den Isotopen:
¹H: $I = \frac{1}{2}$; $b_+ = +1.04$, $b_- = -4.7$; $\langle b \rangle \approx -0.38 \cdot 10^{-12}$ cm ($\sigma_{\text{coh}} \approx 1.8$ barn) und $\sigma_{\text{inc}} \approx 80$ barn.
²D: $I = 1$; $\langle b \rangle \approx 0.612 \cdot 10^{-12}$ cm ($\sigma_{\text{coh}} = 5.6$ barn) und $\sigma_{\text{inc}} \approx 2$ barn.

Dies bedingt einerseits die Problematik eines erhöhten Untergrunds bei der Neutronenbeugung an H-haltigen (protonierten) Verbindungen, die man durch (Teil-) Deuterierung der Probe vermeiden kann. Andererseits kann man auch aus der durch H verursachten inkohärenten Streuung nützliche Informationen gewinnen (s.VI.).

Zur Planung eines Beugungsexperimentes überprüfe man also σ_{abs} , σ_{inc} , σ_{coh} (bzw. \mathbf{b}_{coh})!

Warnung: Meist fehlen bei kommerziell erworbenen Chemikalien (für Probensynthesen) Angaben über deren Isotopenzusammensetzung. Das Vorliegen einer „natürlichen“ Zusammensetzung wird angenommen. Bei „strategischen“ Chemikalien, z.B. Verbindungen von Li, B, U .., kann es vorkommen, dass die Zusammensetzung bezüglich bestimmter Isotope ab-/ angereichert ist und somit Diskrepanzen mit Tabellenwerten für b auftreten.

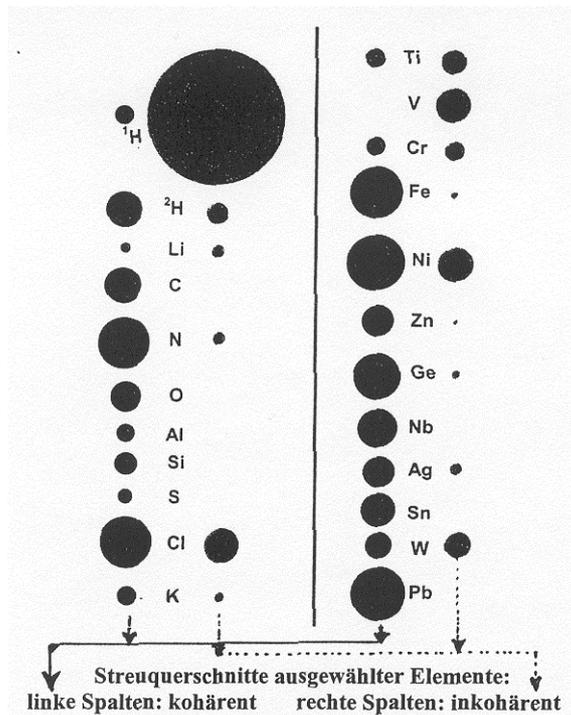


Abbildung 4

Einfluss der Temperaturbewegung der Atome auf die Diffraktion

Bedingt durch thermische Fluktuationen sind die Streuzentren (Atomkerne) zeitlich nicht ortsfest. Bei vielen Neutronenbeugungsuntersuchungen von Strukturen genügt es diesen Einfluss der Temperaturbewegung über eine „effektive“ Streukraft (zeitliche und örtliche Mittelung) wie folgt zu berücksichtigen.

(a) Die (elastisch) kohärente Streuung (\rightarrow Bragg-Reflexe) nimmt als Funktion des Impulsübertrags: $Q = 4\pi \cdot \sin\theta/\lambda$ (bzw. Streuwinkels 2θ) ab, was durch Einführung eines („overall“ oder individuellen, harmonisch oder anharmonisch zu analysierenden) Temperatur- bzw. Debye-Waller-Faktors berücksichtigt wird:

$$b_{\text{coh}} \rightarrow b_{\text{eff}} = b_{\text{coh}} \cdot e^{-W}; \quad \sigma_{\text{coh}} \rightarrow \sigma_{\text{coh}} \cdot e^{-2W};$$

$$W \sim [(1/\Theta_{\text{Deb}}) \cdot (\sin\theta/\lambda)^2 \cdot \Phi(x)]; \quad x = \Theta_{\text{Deb}}/T; \quad T = \text{Temperatur}; \quad \Theta_{\text{Deb}} = \text{„Debye-Temperatur“};$$

- b_{eff} nimmt mit wachsendem Q ab (Röntgenfall: Überlagerung des Verlaufs von f_x und e^{-W})
- b_{eff} nimmt mit wachsender Energie (fallender Wellenlänge) ab
- b_{eff} nimmt mit wachsendem T ab

(b) In gleicher Weise nimmt auch die inkohärente Streuung ab: $\sigma_{\text{inc}} \rightarrow \sigma_{\text{inc}} \cdot e^{-2W}$.
Die inkohärente Untergrundstreuung in einem Pulverdiffraktogramm ist also nicht konstant.

Verbunden mit der **Abnahme elastischer** (kohärenter oder inkohärenter) Streubeiträge ist eine **Zunahme der unelastischen** Streuung (s.u.). In einer „konventionellen“ Einkristall- oder Pulver-Diffraktometrie (ohne Analysator) ergibt sich somit ein „diffuser“ Untergrund von inkohärenten elastischen und unelastischen Streubeiträgen. Die kohärente unelastische Streuung („TDS“) hat einen peak exakt an den Positionen der Bragg-Reflexe.

Falls man an sehr präzisen Bragg-Intensitäten interessiert ist, bieten sich an:

(a) Messungen - wie im Röntgenfall - bei tiefen T (falls keine Strukturänderung eintritt);

(b) Zwischenschalten eines „Analysators“ vor den Detektor, der unelastisch gestreute Komponenten absepariert (\rightarrow Neutronenspektrometrie, wird hier nicht weiter behandelt).

Andererseits erlaubt die genaue Analyse des Verlaufs der Bragg-Intensitäten mit dem Streuwinkel (bzw. mit Q) eine Analyse des anisotropen Schwingungsverhaltens der Atome, woraus weitere Schlussfolgerung gezogen werden können (\rightarrow Anwendungen).

Anhang: Unelastische Streuung

Die durch die thermischen Fluktuationen bedingte atomare Dynamik führt zu einem Impuls- und Energieaustausch mit den Neutronen. Es tritt eine zusätzliche **unelastische n-Streuung** auf, die einerseits – wie oben erwähnt - bei der Analyse der Braggstreuung berücksichtigt werden muss, die aber andererseits selbst eine weitere Informationsquelle (z.B.) über die kollektiven Schwingungsmoden („Phononen“) ist (**kohärente** unelastische Streuung).

Aber auch Bewegungsvorgänge der einzelner Atomen oder Molekülen im Festkörper können über eine Analyse der **inkohärenten** unelastischen Streuung - wegen der geringen Energieüberträge im Bereich von μeV ($=10^{-6}$ eV) auch „quasielastisch“ genannt - einen hohen Informationsgehalt für den Chemiker besitzen. Dazu sei hier nur angemerkt, dass die inkohärente Streuung zur sog. Selbstkorrelationsfunktion von „Einzel-Teilchen“ korrespondiert. Eine Energieanalyse dieser gibt Auskunft über diffusive Translations-, Rotations- oder Sprungdiffusionsvorgänge und damit über das zeitliche Verhalten. Für diese Experimente ist natürlich ein hoher inkohärenter Streuquerschnitt sehr vorteilhaft. In der Praxis, sind demnach die meisten derartigen Experimente auf wasserstoffhaltige (protonierte) Proben beschränkt. Für eine genauere Diskussion der quasielastischen Streuung sei auf das Buch von *T. Springer (1972): Quasielastic Neutron Scattering for the Investigation of Diffuse Motions in Solids and Liquids. Springer Tracts in Modern Physics, Vol.64., Springer* verwiesen. Einige Anwendungsbeispiele sind unter VI. angeführt.

V. Neutronendiffraktometrie

1. Kinematik

Ein Beugungs-/ Streuexperiment an einer Probe ergibt sich aus den Kennzeichen der einfallenden bzw. gestreuten Neutronen: Einfallende n Wellenvektor(en) \mathbf{k}_0 ($\rightarrow E_0, \lambda_0$ bzw. Startzeit bei TOF); Polarisationszustand \mathbf{P}_0 , gestreute n Wellenvektor(en) \mathbf{k}_1 ($\rightarrow E_1, \lambda_1$; Flugzeiten); Polarisationszustand nach Streuung \mathbf{P}_1

(Beugungsexperimente mit Polarisationsanalysen werden hier nicht weiter behandelt).

(a) **Diffraktion** (winkeldispersiv oder zeitdispersiv) = Messung ohne Energieanalyse.

Die **Intensität** der Streustrahlung wird bei bestimmten **Streuwinkeln** $\Phi (=2\theta)$ oder nach bestimmten Flugzeiten t gemessen: Φ entspricht dem Streuvektor $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$. **Braggstreuung** resultiert für $\mathbf{Q} = \mathbf{H} = (hkl)$. Bei einer konventionellen Diffraktometrie werden unelastische Streubeiträge innerhalb des „Auflösungsvolumens“ miterfasst. Falls diese „störenden“ Beiträge bei der Vermessung präziser Bragg-Intensitäten minimiert werden sollen, können „rein elastische“ Messungen (siehe b.) durchgeführt werden.

(b) **Spektroskopie (-metrie)**: Auch die **unelastische** Neutronenstreuung kann winkel- oder zeitdispersiv analysiert werden. Intensitäten werden bei bestimmten **Q-Werten** und bei bestimmten **Energieüberträgen** gemessen: $\Delta E = \hbar\omega = \hbar^2/2m (k_0^2 - k_1^2)$. Ein Spezialfall ist die „rein elastische“ Messung bei $\Delta E = 0$ (innerhalb der Energieauflösung). Eine weitere Diskussion der unelastischen Streuung wird in dieser Einführung nicht gegeben (siehe VI).

2. (Einkristall- und Pulver-) Neutronendiffraktometer

Für den Chemiker sind Messungen von Reflexlagen (Winkel, Flugzeiten) und -intensitäten, manchmal auch von Reflex-Profilen von hauptsächlichem Interesse. Wegen des unvermeidlichen Konflikts zwischen einer hohen Intensität und einer hohen Auflösung werden an modernen Neutronenquellen Diffraktometer bereitgestellt, die entweder für hohe Intensitäten oder für eine hohe Auflösung optimiert sind. Instrumente am „thermischen“ Moderator oder aber an einer heißen oder kalten Quelle sind je nach gewünschter Wellenlänge (bzw. Spektralbereich) verfügbar. Über die Verwendung optimierter neutronenoptischer Komponenten und spezieller Detektoren stehen so jeweils optimierte Diffraktometer zur Verfügung. Es ist ratsam sich über Handbücher zu informieren oder über direkten Kontakt mit Verantwortlichen ein für das Experiment optimales Gerät auszuwählen.

Pulverdiffraktometer (Abb.5) :

(a) **Winkeldispersiv** Pulverdiffraktometer (an kontinuierlicher Quelle - Reaktor):

Reflexe bei 2θ : entsprechend $\sin\theta = \lambda/2 \cdot (1/d)$ (d = Netzebenenabstand)

Auflösung: $\Delta d/d = \Delta\lambda/\lambda + \cot\theta \cdot \Delta\theta$; ($\Delta\lambda/\lambda$ ist durch die Neutronenoptik bedingt)

Hohe Auflösung: $\Delta\lambda/\lambda \sim 10^{-3}$; vor allem bei hohen Streuwinkeln 2θ ;

Eine Kenntnis der instrumenttypischen Auflösungskurven ist vorteilhaft für die optimale Gerätewahl!

(b) **Zeitdispersiv** Pulverdiffraktometer an gepulster Quelle (Spallationsquelle, Chopper):

(Die Repetitionsrate f der Pulse bestimmt die nutzbare Bandbreite: $\lambda_{\max} = (h/m) \cdot 1/L \cdot 1/f$; L = Flugstrecke)

Reflexlagen bei: $t_{[\mu\text{sec}]} = L/v = (m/h) \cdot L \cdot \lambda = 505 \cdot L_{[\text{m}]} \cdot \sin\theta_{[\text{fix}]} \cdot d_{[\text{\AA}]}$

Auflösung: $\Delta d/d \approx \Delta t/t = [(\Delta t/t)_{\text{mod}}^2 + (\Delta L/L)^2 + (\cot\theta \cdot \Delta\theta)^2]^{1/2}$

Hohe Auflösung: ΔL = (gesamte) Ortsunsicherheit klein (Wegstrecke: L groß !)

Beispiel: ISIS: $L = 14\text{m}$; $2\theta = 170^\circ$; $d = 1 \text{\AA}$; $t = 7000 \mu\text{sec}$; $0.5 \leq d \leq 2.5 \text{\AA}$; $3.5 \leq t \leq 17.5 \text{msec}$

HRPD: $L = 96 \text{m}$ (sehr hohe Auflösung)

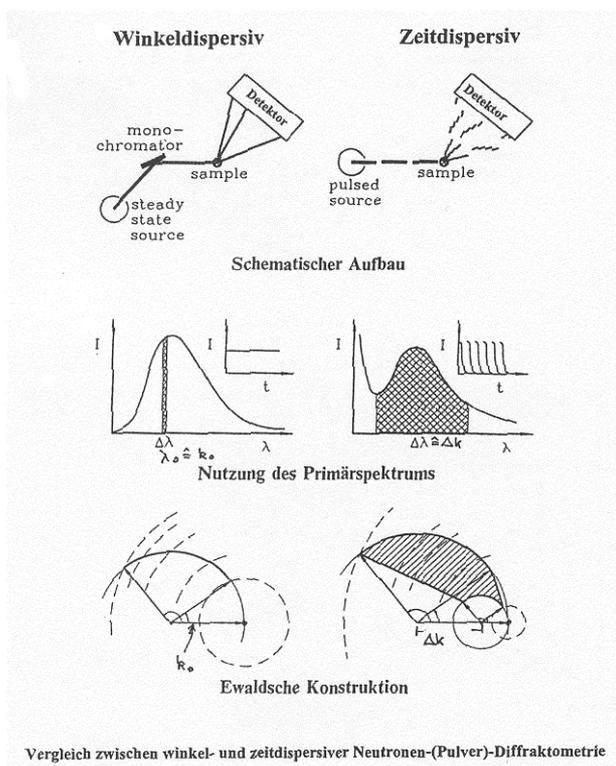


Abbildung 5

Sollen zur Bestimmung sehr genauer Streuintensitäten (in der Nähe von Bragg-Reflexen) unelastische Streubeiträge eliminiert werden, sind Diffraktometer mit nachgeschaltetem Analysator einzusetzen. Solche Geräte sind nicht überall routinemäßig verfügbar. Ein Ausweichen auf Geräte zur Messung von Phononen (z.B.) ist möglich. Für besondere Anwendung stehen auch Diffraktometer für „Spezialanwendungen“ zur Verfügung, solche mit Flächendetektoren zur Vermessung inkommensurabler Strukturen, verzwilligte Proben, diffuse Streuung, Reflexaufspaltungen und –verschiebungen bei Phasenübergängen.

Spezielle **Materialforschungsdiffraktometer** („Texturgoniometer“, „strain-scanner“) werden zur Analyse von polykristallinen Proben eingesetzt, um Orientierungsverteilungen von Kristalliten oder Spannungsverteilungen in der Probe zu untersuchen. Hierbei wird die Probe im Lichte eines/mehrerer Reflexe abgerastert.

3. Neutronendiffraktometrie zur Strukturbestimmung und -verfeinerung

Formal lässt sich die (nicht-magnetische) Neutronenbeugung analog zur Röntgenbeugung behandeln, wenn die Formfaktoren f_x durch die (kohärenten) Streulängen b_{coh} ersetzt werden.

- Bragg'sche Gleichung, Laue'sche Gleichungen, Ewald-Konstruktion, etc. bleiben gültig;

- Strukturfaktor:
$$F_N(\mathbf{H}) = \sum_j w_j b_{j,\text{coh}} \exp\{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j\}$$

 $\mathbf{H} = (hkl) =$ Indizes; w_j ($0 < w_j \leq 1$) = Besetzungsfaktoren;
 Summation über alle Atome j bei Positionen \mathbf{r}_j ($0 \leq r_j < 1$) in der Elementarzelle;
 (Beachte: F_N hat die Dimension einer Länge, was aber ohne weiteren Belang ist).

- Intensität $\sim |F_N(\mathbf{H})|^2$: $I \sim 1/V_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin 2\theta \cdot |F|^2 \cdot V$; (Einkristalldiffraktion)
 V_c = Volumen der Elementarzelle; V = Probenvolumen;
 Es gibt keinen – aus der Röntgenbeugung bekannten – Polarisationsfaktor!
 $1/\sin 2\theta$ entspricht dem „Lorentz-Faktor“

- Pulverdiffraktion: Wie auch im Röntgenfall haben sich Profilverfeinerungs- („Rietveld-„) Methoden zu Strukturverfeinerungen weitgehendst durchgesetzt: Die Parameter eines Strukturmodells (incl. der thermischen Parameter) werden zusammen mit Skalenfaktoren, Untergrundstreuung und Geräteparametern (Nullpunkt) gleichzeitig angepasst, ohne dass explizite integrale Intensitäten zur Verfeinerung benutzt werden. Natürlich können diese aus den Ergebnissen der Profilverfeinerung extrahiert werden.

- Korrekturfaktoren: Insbesondere in der Neutronenpulverdiffraktometrie gibt es eine Reihe instrumentell bedingter Korrekturfaktoren zu beachten, auf die hier nicht eingegangen werden soll (vgl. Literaturangabe S.1). In der Regel werden dem Nutzer diesbezüglich bereits korrigierte Daten zur Verfügung gestellt.

- Die aus der Röntgenbeugung bekannten Strukturbestimmungs- und Verfeinerungsverfahren sind prinzipiell anwendbar. Ausnahmen sind die im Röntgenfall benutzten Methoden der anomalen Streuung oder auch die Schweratommethode für die es im Neutronenfall keine Analoga gibt. Die Methode des isomorphen Ersatzes bezieht sich im Neutronenfall auch auf Isotopenersatz. Der Austausch $H \leftrightarrow D$ ist eine außerordentlich wichtige Methode, da sie eine Kontrastvariation von C-H-Verbindungen in der Chemie bzw. auch bei der Strukturforschung an biologisch relevanten (Makro-) Molekülen erlaubt;

- Fourier- und Patterson-Methoden werden in gleicher Weise wie im Röntgenfall angewandt. Wegen möglicher negativer Streulängen können auch negative peaks in Fourier Karten auftreten, deren Interpretation hilfreich sein kann.

- Eine besondere Nutzungsmöglichkeit von Neutronen-Diffraktionsdaten besteht in der „komplementären“ Nutzung von Röntgen- **und** Neutronendaten vom gleichen Probenmaterial (insbesondere bei Simultanverfeinerungen!).

VI. Anwendungen in der Chemie

Aus dem breiten Anwendungsspektrum in der Chemie wird hier nur ein kleiner Ausschnitt gegeben, um dem „Neuling“ auf diesem Gebiet einen gewissen Einblick zu geben. Zur Methodik der Strukturbestimmungen sei auf die einschlägige Literatur verwiesen.

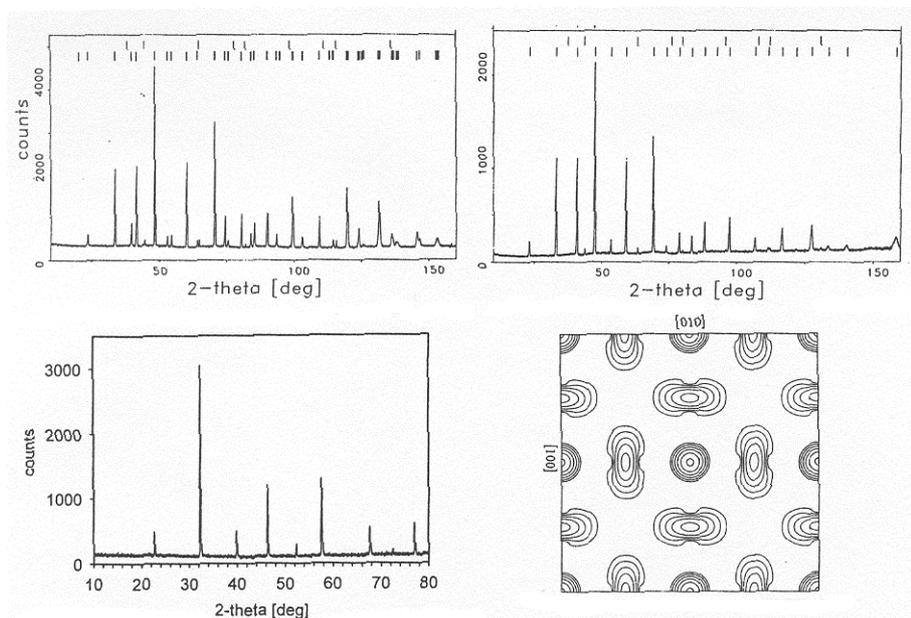
► **Einkristall- und Pulverdiffraktion:** Strukturdaten aus Bragg-Intensitäten

Generell wird man in der chemischen Strukturforschung immer von einem Vorwissen aus Röntgenbeugungsuntersuchungen ausgehen können und sich bei Strukturverfeinerungen mit Neutronendaten auf die Fälle konzentrieren, in denen Röntgenmethoden nicht mehr weiterhelfen. Für den Chemiker betrifft dies vor allem Strukturen in denen es auf genaue **Positionsangaben der Wasserstoffatome** ankommt, in denen aber schwerere Atome (z.B. Metalle) dominieren (organometallische Verbindungen, Metallhydride, auch Hydrate) und daher keine präzisen H-Lagen liefern. Genaue H-Atom Lagen werden für detaillierte Kenntnisse der **chemischen Bindung** benötigt, insbesondere bei der Klärung von Wasserstoffbrücken-Bindungen. Hierzu sei auf die sog. x-n Methode hingewiesen, mittels derer die so genannten Deformationselektronendichten aus Neutronen- und Röntgendaten zur genauen Bestimmung der Kernorte (n) and der Elektronenverteilung (x) berechnet werden können. Analog benötigt man bei Studien von **Reaktionswegen** präzise H-Lagen, insbesondere bei katalytischen Abläufen, in die eine Migration von H Atomen involviert ist. Ähnliches gilt auch für organische oder biologische Strukturen, in denen die H-Positionen essentiell sind und eine Aufklärung von Protonenmigrationswegen Einblicke in Reaktionsabläufe liefern kann.

Eine Strukturforschung an biologische Strukturen (Wasser und Wasserbrücken in Makromolekülen) mit einer großen Zahl verschiedener H-Positionen kann von der erwähnten Methode der („H/D“-) **Kontrastvariation** und von der geringeren Zerstörkraft der Neutronen gegenüber der ionisierenden Röntgenstrahlung profitieren. (Dementgegen steht natürlich immer noch die Problematik „großer“ einkristalliner „Neutronenproben“, die in der Nähe von 1 mm^3 liegen sollten, auch wenn die Entwicklung großer Flächendetektoren einen erheblichen Zeitgewinn mit sich gebracht hat). Eine Vielzahl von Beispielen, in denen die Aufklärung von H-Positionen erfolgreich war, ist in dem eingangs genannten Buch von Wilson aufgeführt. Speziell für die Extraktion von Bindungslängen und Bindungswinkeln aus H-Positionen sei auf die Problematik einer **Temperaturfaktoranalyse** aus Röntgendaten hingewiesen, da die Analysen des Dämpfungsverhaltens immer auch „Kontaminationen“ durch die Atomformfaktoren unterliegen. Neutronendaten sind insofern verlässlicher, als der Einfluss von (anisotropen!) (Röntgen-) Formfaktoren fehlt. Der Abstand zwischen den Mittelpunkten von zwei atomaren Schwingungsellipsoiden ist nicht zwingend mit einer mittleren Bindungslänge zwischen diesen Atomen gleichzusetzen. Erst die Aufklärung der Korrelationen zwischen den Bewegungsvorgängen der Atome mittels der Neutronenstreuung gibt hier Auskunft (siehe hierzu: *B. T. M. Willis & A. W. Pryor (1975), Thermal Vibrations in Crystallography. Cambridge University Press*).

Eine generell genauere T-Faktoranalyse betrifft auch Strukturen ohne Wasserstoff. Beispielsweise erlauben Analysen von Neutronendaten von Oxid-Ionenleitern sehr genaue Abbilder von Migrationspfaden von O^{2-} Ionen, da Sauerstoff eine hohe Streulänge aufweist

und deshalb auch Details der Migration über „**anharmonische**“ **T-Faktoranalysen** sichtbar werden, die sich mit dem Ionenleitungsvermögen korrelieren lassen (Beispiel Abb.6).



Neutronen- (oben) und Röntgen- (unten links) Pulverdiagramme des Ionenleiters $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ aufgenommen bei Raum-Temperatur und bei 800°C . (Ein geringer MgO Anteil in der Neutronen-Probe wurde bei der Auswertung als zweite Phase berücksichtigt). Die Auswertung wurde mittels anharmonischer T-Faktoren durchgeführt und – über Fouriertransformation – die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten *pdf* der Ionen bestimmt. In der $z=0$ Ebene der HT-Phase (R.G. Pm3m) (rechts unten) sind die isotropen *pdf*-Verteilung an Kationenlagen und die stark anisotrope Verteilung der diffundierenden O-Atome leicht erkennbar. Mögliche Leitungspfade lassen sich daraus ermitteln.

(Abbildung mit freundlicher Genehmigung der Autoren aus Lerch et al. J.Phys.Chem.Sol. 2001 ,62,445)

Abbildung 6

In der Festkörperchemie kann die Neutronenbeugung für die Aufklärung von **Kationenverteilungen** (von Übergangsmetallen mit schwachem Röntgenstreucontrast) nützlich sein. Bei der Untersuchung **reaktionskinetischer Prozesse**, wie z.B. bei der Verfolgung von Interkalationsvorgängen in Schichtverbindungen, von hydrothermale Kristallwachstum, bei kontinuierlichen Strukturänderungen, bei Übergängen zwischen der Flüssig- und Festphase (Auflösung und Neubildung bei der Kristallisation) oder beim „Altern“ von Materialien, etc. ist die Neutronenbeugungsmethode nicht nur unter dem Aspekt der Streulängen-Kontraste, sondern auch unter dem Aspekt von relativ einfacher zu handhabenden Reaktionsgefäßen vorteilhaft.

► Magnetische Neutronenbeugung: magnetische Formfaktoren

Wie in I. kurz angedeutet gibt es neben der Kernstreuung auch eine magnetische Wechselwirkung der Neutronen mit den Spins ungepaarter (3d- oder 4d-) Elektronen, also den äußeren Elektronen, die andererseits an chemischen Bindungen beteiligt sein können. Die magnetische Neutronenbeugung erlaubt daher (über die magnetische Momentenverteilung → „magnetischer Formfaktoren“) eine genaue Analyse der an chemischen Bindungen beteiligten Elektronenverteilungen.

► **Inkohärente Streuung:** Messungen von $I_{\text{inc}}(Q, \omega)$ insbes. von H-haltigen Verbindungen

Die Anwendungen der inkohärenten Streuung beruhen auf der Nachweisbarkeit auch sehr geringer Mengen von H (einige ppm bis einige Tausend ppm) im Probenmaterial. Eine Analyse der **quasielastischen** inkohärenten Streuung (s.IV.) erlaubt eine Untersuchung von kinetischen Vorgängen, z.B. Diffusionsvorgängen von H in Metallen oder die Analyse der Protonendynamik, die mit der Mobilität von OH oder COOH Gruppen einhergeht. Rotationsbewegungen H-haltiger Moleküle (freie Rotationen, Rotations sprünge, Librationen, Rotationszeiten) oder von Sprungraten lassen sich über die Analyse der quasielastischen Streuung untersuchen. Beispielsweise ist in einer angewandten Chemie der Anteil von H in Ruß (→ Autoreifen, Pigmente, Autolacke, Abgas) oder in Katalysatorträgern (Pt, Pd) von Interesse. Das Verhalten von CH_3 bei katalytischen Reaktionen von C und H oder Hydrid-Zersetzungsvorgänge lassen sich studieren. Die Anlagerung von H auf Graphit oder ganz generell auf Oberflächen ist Teil einer Strukturfor schung an katalytisch aktiven Materialien, deren Ergebnisse zum Verständnis der Wirksamkeit bzw. Vergiftung von Katalysatoren, insbesondere auch in der Brennstoffzellenkatalyse, benötigt werden.