

8. Neutronenbeugung

Peter G. Jones

TU Braunschweig

Institut für Anorganische und Analytische Chemie

Hagenring 30

38106 Braunschweig

E-Mail: p.jones@tu-bs.de

Literatur/Vorbemerkungen

Wilson, *Single Crystal Neutron Diffraction from Molecular Materials* (2000); Bacon, *Neutron Scattering in Chemistry* (1977); Prof. F. Frey (LMU München), *Neutronenstreuung* (Konferenzbericht im Internet, 2004); W. Bronger et al., *Z. anorg. Allg. Chem.* **630** (2004) 2113.

Dieser Artikel (von einem Laien geschrieben!) dient als Platzhalter, bis der „richtige“ Artikel vom Fachexperten geliefert wird.

Prof. W. Scherer, Univ. Augsburg, hat freundlicherweise einen Neutronendatensatz zur Verfügung gestellt, damit Interessierte die Struktur lösen und verfeinern können (SHELXL-Format); die entsprechende Literaturstelle ist *Chem. Eur. J.* **8** (2002) 2324.

Einführung

Neutronen, wie alle anderen Teilchen, können sich auch wie Wellen verhalten; hat ein Neutronenstrahl eine passende Wellenlänge, so kann er mit Kristallen eine Wechselwirkung eingehen und ein Beugungsbild erzeugen. Die allgemeinen Prinzipien sind gleich denen der Röntgenstrukturanalyse. Allerdings ist der Zugang zu Neutronenstrahlen ziemlich beschränkt.

Erzeugung von Neutronen

Es gibt zwei Arten von Neutronenquellen; Kernreaktoren (z.B. ILL, Grenoble) und *Spallationsquellen* (z.B. ISIS, Oxford, England).

Im Kernreaktor werden Neutronen aus der Spaltung von ^{235}U kontinuierlich produziert. Diese sind hauptsächlich *schnelle* (energiereiche) Neutronen, die jedoch durch umgebende *Moderatoren* (z.B. Wasser) zum thermischen Gleichgewicht kommen. Je nach Temperatur des Moderators werden unterschiedliche Wellenlängen erreicht: *thermische* Neutronen, 1.5 Å, schweres Wasser bei etwa 100°C; *heiße* Neutronen, 0.5 Å, Graphit bei 2500°C; *kalte* Neutronen, 5 Å, flüssiger Wasserstoff. Für Einkristalluntersuchungen werden Wellenlängen wie bei der RSA verwendet. Neutronen werden durch Wellenleiter (Ni-gespiegelte Glasröhren) gelenkt; enge Wellenlängenbereiche werden durch Monochromatoren erreicht. Mit der Schließung mancher Kernreaktoren ist die zur Verfügung stehende Meßzeit jedoch sehr gering. Es werden keine neuen geplant (!), und die Chancen, die Technik zu verbessern (höhere Neutronenflüsse als die aktuellen von ca. 10^{15} /cm²/s, im Vergleich zu Röntgenquellen schwach, zu erzeugen) sind auch gering.

Bei einer *Spallationsquelle* (Spallation = Abspaltung) werden Neutronenpulse erzeugt, indem ein pulsierter (50 Hz) Protonenstrahl aus einem Synchrotron ein Schwermetall-*Target* (z.B. U, Pb, Hg, Ta) trifft und etwa 50 Neutronen pro Proton freisetzt. Diese werden in der Regel nicht monochromatisiert; ihre Geschwindigkeiten [1]

[1] z.B. legt ein Neutron von Wellenlänge 1 Å in etwa 2 ms einen Weg von 10 m zurück; moderne Zähl Elektronik ist durchaus in der Lage, die Pulse und Geschwindigkeiten auseinanderzuhalten (Auflösung \approx 1 μ s, entspricht $\Delta\lambda/\lambda \approx 0.01\%$).

sind bekannt und hängen mit der Energie und der Wellenlänge zusammen. Der Zeitpunkt, wenn das Neutron im Detektor (s.u.) ankommt, korreliert auf bekannte Weise mit der Wellenlänge; bei Pulsüberschneidungen können mechanische (propellerartige) Strahlenschneider eingesetzt werden. Diese Methode heißt *time-of-flight*. Es ist üblich, den Neutronenstrahl zu *untermoderieren* (d.h. nicht ganz das thermale Gleichgewicht erreichen zu lassen), damit auch Neutronen höherer Energie zur Verfügung stehen (s.u.). Die Neutronenflüsse sind wesentlich höher als bei Atomreaktoren, und es bestehen gute Chancen, diese durch verbesserte Technik noch um zwei Zehnerpotenzen zu erhöhen.

Neutroneneigenschaften

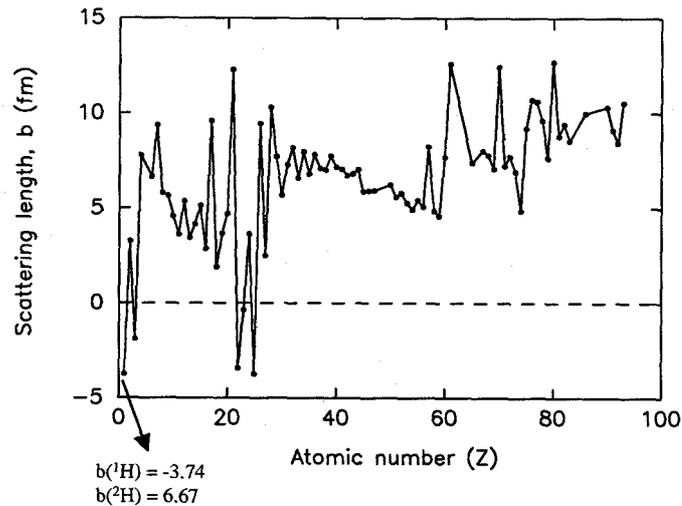
Neutronen sind ungeladene Teilchen, die relativ schwache Wechselwirkungen mit der Materie eingehen. Thermische Neutronen sind verhältnismäßig harmlos, weil ihre Energien (etwa 0.01 eV) wesentlich kleiner sind als die der Röntgenstrahlung ($10^3 - 10^4$ eV); die ionisierende Wirkung ist gering. Sie werden von der Materie i.a. nur geringfügig absorbiert, was aber zur Bildung radioaktiver Kerne führt. Sie haben einen Spin von $\frac{1}{2}$ (und somit auch ein magnetisches Moment; Neutronenbeugung an magnetischen Materialien wird in dieser Vorlesung jedoch nicht diskutiert). Die Monochromatizität liegt bei einer Kernreaktorquelle bestenfalls bei etwa 10^{-5} , was für praktische Zwecke reicht, aber den Wert für Röntgen um viele (negative) Zehnerpotenzen nicht erreicht.

Nachweismethoden

Die Detektion von Neutronen ist wegen ihrer geringfügigen Wechselwirkungen mit der Materie schwierig. Es müssen Elemente verwendet werden, die, ggf. nach Isotopenanreicherung, Neutronen gut absorbieren, z.B. im $^{10}\text{BF}_3$ -Gasrohr (nach $^{10}\text{B} + n \rightarrow ^7\text{Li} + ^4\text{He} + \gamma$) wird das Füllgas ionisiert, was zu Ladungsimpulsen führt, oder in einem Szintillationsdetektor (^6Li -Glas nach $^6\text{Li} + n \rightarrow ^4\text{He} + ^3\text{He}$, emittierte Teilchen werden durch einen aktivierten Phosphor detektiert). Neue Entwicklungen beider Typen zu Flächendetektoren (auch image plates oder CCD's, vgl. RSA) sind vielversprechend. Die Effizienz nimmt mit zunehmender Neutronenenergie ab.

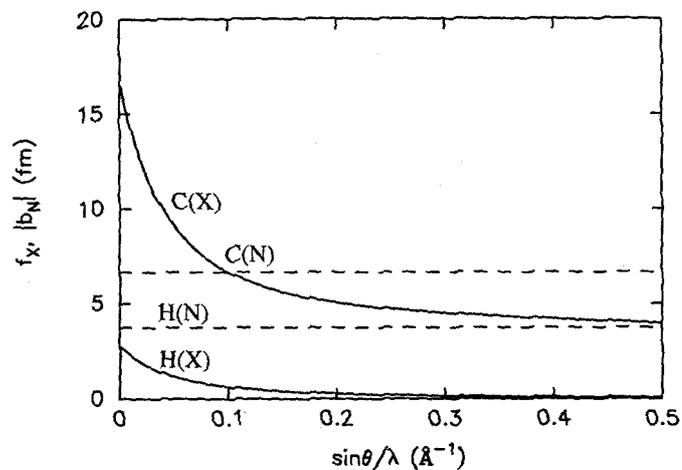
Neutronenstreuung

Im Gegensatz zu Röntgen werden Neutronen am Kern gestreut. Dies führt dazu, daß die Streufaktoren oder *Streulängen* b (Einheiten: fm) nicht monoton mit Kernmasse zunehmen, sondern nur langsam und unregelmäßig. Es können verschiedene Isotope desselben Elements ganz unterschiedliche Streulängen aufweisen, so daß man einen gewichteten Mittelwert (Abb.) verwendet. Manche Kerne weisen Resonanzeffekte auf, die zu einer Phasenverschiebung von 180° führen; das drückt sich in einer *negativen* Streulänge aus (die dann in Fouriersynthesen zu negativen Peaks führt!). Das Element Vanadium hat $b \approx 0$ und streut somit extrem schwach (es kann z.B. für Behälter verwendet werden, die neutronendurchlässig sein sollten).



Röntgenstreu Faktoren sind größer als Neutronenstreu längen (um Faktor 1-300 bei Kernladungszahlen 1-100).

Da der Kern effektiv ein Punkt ist, die Elektronenhülle jedoch wesentlich diffuser, nehmen die Neutronenstreu längen – im Gegensatz zu Röntgenstreu Faktoren – mit zunehmendem Beugungswinkel kaum ab (Abb.: woran liegt die tatsächlich beobachtete leichte Abnahme der Intensitäten mit 2θ ?).



Inkohärente Streuung

Ist mehr als ein Isotop eines Elements vorhanden, was praktisch eine Art Unordnung darstellt, so führt das zur sogenannten *inkohärenten Streuung* (die kohärente Streuung besteht aus den Beugungsmaxima), was dann die Untergrundstreuung vergrößert.^[2] In der Regel ist dieser Effekt nicht sehr wichtig.

[2] Symbole: Gesamtstreuung σ , kohärente Streuung S , inkohärente Streuung s . Es gilt $\sigma = S + s$; ferner $\sigma = 4\pi\sum(w_i b_i)^2$, $S = 4\pi(\sum w_i b_i)^2 = 4\pi b_{av}^2$; $s = 4\pi\{\sum w_i b_i^2 - (\sum w_i b_i)^2\}$, summiert über alle Isotope bei relativer Häufigkeit w_i des Isotops i .

Gerade beim häufigsten Element Wasserstoff gibt es aber auch *Spininkohärenz*. Dieses kommt durch die Bildung eines „Zwischenzustands“ zwischen dem Neutron und dem Wasserstoffkern zustande; da beide Spin $\frac{1}{2}$ haben, kann der Zwischenzustand einen Gesamtspin von 0 oder 1 besitzen. Es kann gezeigt werden, daß die relativen Häufigkeiten der beiden Zustände $\frac{1}{4}$ bzw. $\frac{3}{4}$ betragen. Die Streulängen seien b_+ bzw. b_- für die Zustände mit parallelem bzw. antiparallelem Spin. Bei Werten $b_+ = 1.08 \times 10^{-12}$ und $b_- = -4.74 \times 10^{-12}$ cm errechnet sich ^[2]

$$\sigma = 4\pi[\frac{3}{4}(1.08)^2 + \frac{1}{4}(4.74)^2] = 81.6 \text{ barn} \text{ [3]}$$

$$S = 4\pi[\frac{3}{4}(1.08) + \frac{1}{4}(-4.74)]^2 = 1.8 \text{ barn}$$

$$b = \frac{3}{4}(1.08) + \frac{1}{4}(-4.74) \times 10^{-12} = -0.375 \times 10^{-12} \text{ cm}$$

$$s = (81.6 - 1.8) = 79.8 \text{ barn}$$

Somit ist die Untergrundstreuung bei Wasserstoff etwa 40 mal so hoch wie die kohärente Streuung. In der Praxis ist diese Analyse zu oberflächlich und der Wert nicht ganz so hoch, und bei anderen Elementen vernachlässigbar; eine genauere Analyse, die Gitterschwingungen berücksichtigt, zeigt, daß Tieftemperaturmessungen die Effekte lindern (in der Praxis bestätigt!). Es kann aber durchaus dazu kommen, daß deuterierte Verbindungen verwendet werden müssen (Werte für D: $b_+ = 0.952 \times 10^{-12}$ und $b_- = 0.097 \times 10^{-12}$ cm; $\sigma = 7.6$, $S = 5.6$, $s = 2.0$ barn, $b = 0.667 \times 10^{-12}$ cm).^[4]

Folgen der Streulängen

(i) Leichte und schwere Elemente haben eine vergleichbare Streukraft. Man kann also z.B. Wasserstoffatome in Metallclustern oder Hydraten genau lokalisieren; dabei werden die Lagen der Wasserstoffkerne bestimmt, und nicht – wie bei der RSA – der verschobene Schwerpunkt der entsprechenden Elektronendichte (d.h. der gemessene C-H-Abstand sollte etwa 1.08 Å mit kleiner Standardabweichung betragen). Man kann sagen, daß Neutronenbeugung die „Wasserstoff-Meßmethode“ ist (vgl. Schwierigkeiten bei der Verfeinerung von H-Atomen bei der RSA). (ii) Elemente mit nahezu gleicher Kernordnungszahl können unterschiedliche b -Längen aufweisen (z.B. Mn, $Z=25$, $b = -3.9$ fm; Fe, $Z=26$, $b = 9.5$ fm) und können somit deutlich voneinander unterschieden werden (wichtig auch bei C/N). (iii) Die langsame Abnahme der Streukraft mit steigendem Beugungswinkel ermöglicht Messungen bei hoher Auflösung.

Experimentelle Methoden

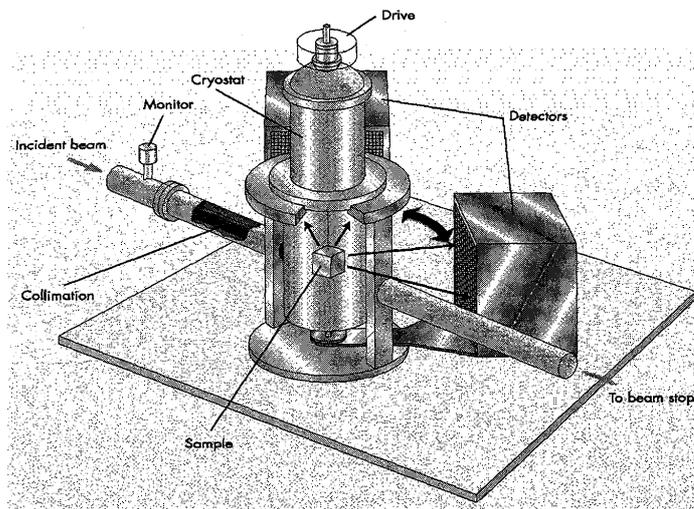
Wegen der immanenten Schwäche der gemessenen Intensitäten (schwacher Primärstrahl, schwache Wechselwirkungen am Kristall und im Detektor) müssen große Kristalle verwendet werden; 10 mm³ ist nicht zu groß, tadellose Einkristalle dieses Volumens wachsen aber nicht so leicht. Selbst dann beträgt die Meßzeit

[3] 1 barn = 10^{-24} cm² (barn = Scheune; beruht auf einem alten Physiker-Witz).

[4] Der erhöhte Hintergrund ist ein besonders schwerwiegendes Problem bei Neutronenpulverbeugung, auf die aber hier nicht näher eingegangen wird (vgl. Kapitel (RSA-), „Pulvermethoden“).

(kontinuierliche Quelle) 1-2 Wochen. Mit moderneren Quellen kann die Größe immer wieder herabgesetzt werden (vielleicht bis etwa 1 mm^3).

Bei der kontinuierlichen Neutronenquelle verwendet man traditionelle Vierkreisdiffraktometer-Methoden. Herkömmliche Programme können aus der RSA mit minimaler Veränderung übernommen werden: Bei monochromatisierter Strahlung liefert diese Methode die genauesten Ergebnisse. Flächendetektoren sind nicht unbedingt notwendig.



Bei Time-of-flight-Methoden besteht wegen der unterschiedlichen Wellenlängen die Möglichkeit, große Bereiche des reziproken Raums bei einer stationären Messung zu erfassen, und somit den Datensatz wesentlich schneller aufzunehmen. In der Abb. ist ein dritter Detektor, auf der anderen Seite des Primärstrahls zu den anderen beiden, weggelassen worden. Dimensionen sind: Kristall zu Detektor einige Meter; Detektoren etwa $20 \times 20 \text{ cm}$, Wellenlängen $0.5 - 5 \text{ \AA}$. Man kann bis 2θ etwa 170° messen (hinterer Detektor in der Abb.).

Bei der Datenreduktion muß ggf. eine Absorptionskorrektur durchgeführt werden. Obwohl Neutronen schwach absorbiert werden ($\mu \approx 0.2 \text{ mm}^{-1}$ bei organischen Kristallen) sind die Kristalle recht groß. Bisher verwendete Korrekturmethode scheinen alles andere als vollkommen zu sein (Ausnahme: Flächenindexierung).

Strukturlösung

In der Regel erübrigt sich die Strukturlösung! Diese überraschende Behauptung beruht darauf, daß Neutronenmethoden erst dann eingesetzt werden, wenn die RSA „versagt“ hat (z.B. weil Wasserstofflagen nicht bestimmt werden konnten); die Struktur ist schon gelöst. Es können aber die üblichen Direkten Methoden verwendet werden (die „negativen“ H-Atome scheinen nicht zu stören, obwohl die Sayre-Geichung von Gleichatomen ausgeht). Fouriersynthesen können jedoch durch Terminierungsfehler (das Fehlen signifikant intensiver Reflexe bei 2θ -Werten, die nicht erreichbar sind) negativ beeinflusst werden. *Patterson*-Methoden sind nicht so allgemein einsetzbar, weil die schweren Atome nicht mehr so schwer sind, was Streufaktoren angeht!

Strukturverfeinerung

Die Verfeinerungsprinzipien sind dieselben wie bei der RSA; es kann z.B. mit SHELXL verfeinert werden, wenn die Streufaktoren per Hand eingegeben werden. Oft gibt es aber zu wenig Reflexe für eine volle anisotrope Verfeinerung (auch H-Atome müssen „voll“ verfeinert werden, und die Wellenlänge ist normalerweise größer als bei der RSA, also werden weniger Reflexe aufgenommen). Man kann/muß ggf. Restraints verwenden.

Eine alternative Methode besteht darin, eine Struktur gegen Röntgen- und Neutronendaten (bei gleicher Temperatur gemessen) gleichzeitig zu verfeinern – die sog. *X-N-Verfeinerung*. Es müssen beide Datensätze bei derselben (tiefen) Temperatur gemessen werden; man stellt aber oft fest, daß die großen Kristalle für die Neutronenbeugung bei tiefer Temperatur platzen (mechanischer Streß), während die kleineren Röntgen-Kristalle robuster sind. Die Hauptschwierigkeit bei der Verfeinerung sind die unterschiedlichen Absorptionseffekte und sonstige systematische Fehler,^[5] die dazu führen, daß sich die anisotropen Auslenkungsparameter nicht gut verfeinern lassen (weil die X- und N-Werte nicht übereinstimmen). Diese sind außerdem bei den (meist endständigen) H-Atomen wesentlich höher und unterliegen großen Librationseffekten; eine Korrektur ist oft sehr schwierig.

Ergebnisse

Mit Neutronenbeugung konnte in einem Pyrazolkomplex eindeutig zwischen C- und N-Atomen unterschieden werden (Abb., Struktur 1; H-Atome weggelassen).^[6]

Ansonsten sind die H-Atom-Bestimmungen wichtiger:

Neben dem Schweratom Hg konnten die H-Lagen in $\text{HgCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bestimmt werden; sie bilden H-Brücken zu den O-Atomen der HgCrO_4 -Kette.

Eine typische Neutronenstruktur sieht man in der Abb. (2); das für RSA-Augen Ungewöhnliche sind die anisotropen H-Atome. Die Abb. zeigt das Harnstoff/Salpetersäure Addukt, bei dem der Harnstoff eindeutig am O-Atom protoniert ist (im Gegensatz zum H_2O_2 -Addukt, der auch untersucht wurde).

In Metallhydriden (z.B. $\text{ReH}_7(\text{dppe})$, Abb. (3)) bzw. Diwasserstoff-Komplexen (4) konnten die H-Lagen eindeutig bestimmt werden, wie auch in Komplexen mit agostischem H. Der Reviewartikel von Bronger stellt viele Beispiele mit Hydridkomplexen (wie K_2PtD_4 , Na_3RhD_6 – warum D?) vor.

[5] z.B. Extinktionseffekte, die auch bei der Neutronenbeugung wichtig sind (was hier nicht vertieft wird), inkohärente Streuung, Terminierungsfehler bei unterschiedlicher X- bzw. N-Wellenlänge, ...

[6] Ein Glück, das die Struktur nicht ungeordnet war! Der RSA-Verfechter müßte darauf hinweisen, daß mit modernen Diffraktometern auch die RSA hier erfolgreich sein sollte, wie auch allgemein bei der Bestimmung der H-Atomlagen (wenn auch nicht mit zuverlässiger Bindungslänge), außer vielleicht bei extremen Schweratomstrukturen.

Neutronenbeugung ist die Methode der Wahl zur genauen Untersuchung von H-Brücken. Ein frühes Ergebnis war die Bestimmung des H-Atoms im $(\text{HF}_2)^-$ -Ion. Bei manchen sehr kurzen O-H \cdots O-Systemen, die bei der RSA oft scheinbar ungeordnete H-Lagen aufweisen, kann mit Neutronenbeugung festgestellt werden, daß eine leichte Asymmetrie ohne Unordnung vorliegt (z.B. im Bioxalat-Ion **5**; die kleinen Kugeln sind die vermeintlich ungeordneten H-Lagen aus der RSA).

Es können auch schwache H-Brücken untersucht werden (z.B. Perdeuteronitromethan **6**; alle kurzen H \cdots O-Abstände sind zu O1, O2 bleibt außen vor). Bei wasserhaltigen Systemen können die H-Brücken zum (ggf. protonierten) Wasser bestimmt werden (z.B. Toluolsulfonsäurehydrat **7**).

