

Aus dem Laboratorium für technische Physik der Technischen Hochschule
München

Streuung subthermischer Neutronen an H_2O , CH_2O_2 und C_6H_6

Von

KLAUS HEINLOTH

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 2. März 1961)

Der totale Wirkungsquerschnitt von H_2O , CH_2O_2 und C_6H_6 wurde im Bereich subthermischer Neutronenenergien von $0,2 \cdot 10^{-3}$ bis $2,7 \cdot 10^{-3}$ eV und bei $36 \cdot 10^{-3}$ eV als Funktion der Neutronenenergie und der Substanztemperatur im Bereich aller drei Aggregatzustände bestimmt. Bei zunehmender Temperatur verläuft der totale Wirkungsquerschnitt in monoton ansteigenden Abschnitten mit stufenförmigen Diskontinuitäten an den Phasenumwandlungspunkten. Die stufenförmige Zunahme am Schmelzpunkt ist hauptsächlich durch die Auflockerung der Molekülbindungen beim Schmelzen bedingt. Die Frequenzen der akustischen Schwingungen werden dadurch erniedrigt und folglich höher angeregt, was ein Anwachsen des inelastischen Streuquerschnitts bewirkt. Die stufenförmige Abnahme am Siedepunkt ist vornehmlich bedingt durch die Aufhebung der Rotationsbehinderung der Moleküle beim Verdampfen.

1. Einleitung

Die inkohärente Streuung von kalten Neutronen an wasserstoffhaltigen Substanzen gibt in ihrem Verlauf mit der Neutronenenergie und der Substanztemperatur Aufschlüsse über die Dynamik der Moleküle. Die Gitterschwingungen in der festen Phase der Substanz, die Torsionsschwingungen der Moleküle infolge behinderter Rotation in der flüssigen Phase, die freie Molekülrotation in der dampfförmigen Phase und vor allem die Änderung der Schwingungszustände an den Phasenübergängen zeigen besonders großen Einfluß auf den Wirkungsquerschnitt, wenn die Neutronenenergie sehr klein ist.

Bislang liegen Messungen des totalen Wirkungsquerschnittes als Funktion der Neutronenenergie von 1 eV bis 0,003 eV an H_2 , Wasser, Methan, Äthan, Propan, n-Butan, Cetan, Äthylen und 1,3-Butadien von MELKONIAN¹ vor, ebenso eine Messung des totalen Wirkungsquerschnitts von H_2O bei Neutronenenergien von 0,003 eV bis 100 eV von JONES². Messungen an Wasserdampf wurden noch nicht vorgenommen.

In der vorliegenden Arbeit wurde der totale Wirkungsquerschnitt von H_2O in allen drei Phasen bei sehr kleinen Neutronenenergien als Funktion der Temperatur in einem Bereich von -100°C bis $+200^\circ\text{C}$

¹ MELKONIAN, E.: Phys. Rev. **76**, 1750 (1949).

² JONES jr., W.B.: Phys. Rev. **74**, 354 (1948).

untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen wurden auf dem „Symposium on Inelastic Scattering of Neutrons on Solids and Liquids“ (Wien, Oktober 1960) vorgetragen³. Eine am gleichen Ort vorgetragene Untersuchung der Energieabhängigkeit des totalen Wirkungsquerschnitts von H₂O bei +5° C, -5° C und -196° C von WHITEMORE und McREYNOLDS⁴ zeigt, soweit vergleichbar, Übereinstimmung innerhalb der Meßgenauigkeit.

Von Interesse ist der Streuquerschnitt σ_s , der sich aus dem totalen Wirkungsquerschnitt durch Abzug des bei der vorliegenden Untersuchung sehr kleinen und genau bekannten Absorptionsquerschnitts σ_a gewinnen läßt. Somit genügt es, den totalen Wirkungsquerschnitt $\sigma_t = \sigma_a + \sigma_s$ zu messen.

Eine theoretische Berechnung des Streuquerschnitts zwischen 0,01 und 1 eV bei Zimmertemperatur hat NELKIN⁵ durchgeführt unter der vereinfachenden Annahme, die Translationsbewegung in Wasser sei völlig frei („freies-Gas-Modell“). Dies ist im genannten Energiebereich noch zulässig, da der über alle Richtungen gemittelte Debye-Waller-Exponent

$$2\bar{W} = \frac{6kT}{M(\bar{k}\Theta)^2} (E + E') \left(1 + \frac{\Theta^2}{36T^2} + \dots \right) \quad (1)$$

erheblich größer als 1 ist. (T = Temperatur, Θ = Debye-Temperatur, E, E' = Energie des ankommenden bzw. des gestreuten Neutrons, M = totale Masse des Streuzentrums in Einheiten der Neutronenmasse.) Die Übereinstimmung der Nelkinschen Theorie mit dem Experiment ist sehr gut, da \bar{W} groß ist, d. h. Mehrphotonprozesse mit großer Häufigkeit auftreten.

In dem von uns untersuchten Energiebereich, zumindest unter 10^{-3} eV, ist obige Näherung nicht mehr zulässig und der oszillatorische Charakter der Translationsbewegung macht sich im Streuquerschnitt stark bemerkbar. Eine theoretische Untersuchung, bei der die Translationsbewegung von Wasser und Eis durch ein einfaches Debye-Kristallmodell beschrieben wird, ist in Arbeit.

2. Experimentelle Ausführung

Zur Bestimmung des totalen Wirkungsquerschnitts σ_t einer Substanz gegenüber Neutronen muß die Transmission T , definiert als das Verhältnis der Anzahl Z der von der Probe durchgelassenen Neutronen zur Anzahl Z_0 der eingestrahnten Neutronen gemäß

$$T = \frac{Z}{Z_0} = \exp - (DL \rho \sigma_t / M) \quad (2)$$

³ HEINLOTH, K., and T. SPRINGER: Symposium on Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids. Vienna, Oct. 1960, report IS/6.

⁴ WHITEMORE, W. L., and A. W. McREYNOLDS: Symp. on Inel. Scatt. of Neutrons in Solids and Liquids. Vienna, Oct. 1960, IS/22.

⁵ NELKIN, M. S.: Phys. Rev. **119**, 741 (1960).

gemessen werden. Der Gültigkeit von (2) liegt zugrunde, daß keine gestreuten Neutronen in das Zählrohr gelangen also

$$\left(\frac{\sigma_s}{\sigma_t}\right) \frac{R^2(1-T)}{4L^2} \ll T.$$

(L = Abstand Probe—Zählrohr, R = Zählrohrradius.)

Als Quelle für subthermische Neutronen diente ein Monochromator⁶, der aus dem Neutronenspektrum des Reaktors FRM einen Strahl

subthermischer Neutronen in einem einstellbaren Energieintervall ausblendet. Der Monochromator ist ein rotierender Zylinder aus cadmiertem Plexiglas, in dessen Mantelfläche schräge Schlitzte eingegräst sind, so daß durch Drehzahlvariation Neutronen bestimmter Energie im Bereich von $0,1 \cdot 10^{-3}$ bis $2,7 \cdot 10^{-3}$ eV erhalten werden konnten.

Die Intensität des Neutronenstrahls beträgt bei 2,7 meV etwa 10^5 Impulse pro Minute, bei 0,4 meV noch etwa 10^2 Impulse pro Minute. Das Auflösungsvermögen des Monochromators $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ beträgt bei einer Neutronenwellenlänge von $\lambda_0 = 10 \text{ \AA}$ etwa $\pm 15\%$. Das ist für die Messungen dieser Arbeit wegen der sehr geringen Energieabhängigkeit der betreffenden Wirkungsquerschnitte genügend gut.

Die Abweichung des über den

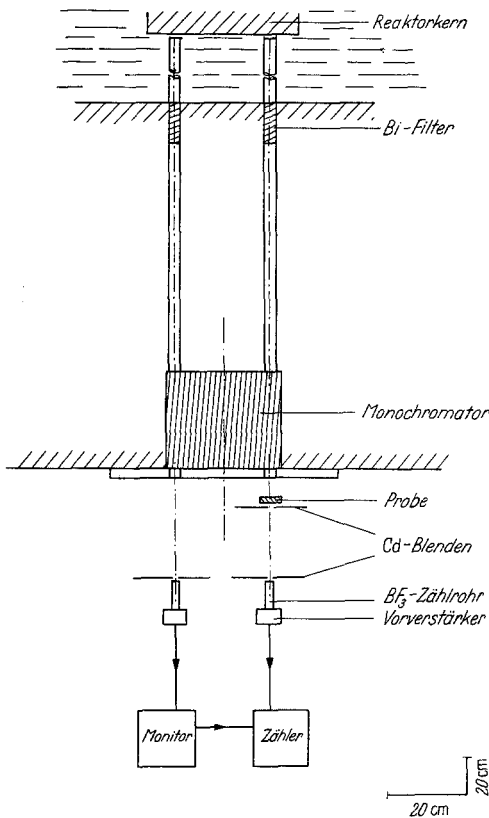


Fig. 1. Allgemeine Meßanordnung

Auflösungsbereich gemittelten Wirkungsquerschnitts von dem zur nominellen Energie gehörigen Wert ergibt sich aus einer Korrekturbetrachtung zu etwa 0,3%. Für die Messungen bei einer Neutronenenergie von 0,036 eV wurde das Pb-Einkristall-Spektrometer am FRM⁷ benutzt. Die Meßanordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Die aus dem Reaktorkern austretenden Neutronenstrahlen laufen in zwei Strahl-

⁶ HÖHNE, P.: Ann. d. Physik (wird veröffentlicht).

⁷ REINSCH, CH., u. T. SPRINGER: Wird veröffentlicht.

rohren, die zur Absorption beigemischter γ -Strahlung und schneller Neutronen ein Wismutfilter enthalten.

Zur Bestimmung der Transmission einer Substanz wird einmal die mit der Substanz gefüllte Küvette, zum anderen die leere Küvette in den Strahlengang des einen Neutronenstrahls gesetzt. Zum Nachweis der Neutronen dient ein BF_3 -Zählrohr. Im zweiten Neutronenstrahl befindet sich zur Ausschaltung zeitlicher Schwankungen der Reaktorleistung ein Monitor. Alle Zählraten werden auf dessen Zählrate bezogen. Von den Zählraten ist noch die Untergrundzählrate, bedingt durch epithermische Neutronen, abzuziehen. Sie tritt mit fallender Neutronenenergie immer stärker in Erscheinung und beträgt bei $3 \cdot 10^{-3}$ eV etwa 1%, bei $0,2 \cdot 10^{-3}$ eV bereits etwa 20% der Gesamtzählrate. Sie wurde gemessen durch Einschieben einer Cd-Blende in den Strahlengang.

Für die Transmissionsmessungen im Temperaturbereich von -100°C bis $+200^\circ\text{C}$ wurden drei verschiedene Küvetten verwendet, für tiefe Temperaturen ein mit flüssiger Luft kühlbarer Kryostat (Fig. 2a), für höhere Temperaturen eine elektrisch heizbare Flüssigkeitsküvette (Fig. 2b) und eine elektrisch heizbare Dampfküvette (Fig. 2c). Die Küvettenwände sind, zumindest soweit sie vom Neutronenstrahl durchsetzt werden, aus Aluminium.

Um die für die Transmissionsmessungen an fester und flüssiger Phase höchstzulässige Probendicke festzustellen, bei der die gemessenen Zählraten noch nicht durch Einstreuung von Neutronen in die ursprüngliche Strahlrichtung verfälscht werden, wurde an Polyäthylenfolien die Transmission T als Funktion der Foliendicke D gemessen und $-\ln T$ gegen D aufgetragen. Der Einfluß durch Einstreuung von Neutronen macht sich durch Abweichung der Kurve vom Verlauf einer Geraden erst bei $-\ln T > 4$ bemerkbar. Es wurden für die Transmissionsmessungen bei fester und flüssiger Phase Probendicken von 1 und 2 mm gewählt, womit der Wert $-\ln T$ zwischen 0,6 und 1,6 lag, was einer Transmission von 55% bis 20% entsprach.

Für die Messungen an der festen Phase und am Schmelzpunkt wurde die Substanz in die Küvette gefüllt und durch langsames Eintauchen in flüssige Luft gefroren. Das Eis wuchs dabei von unten und von den Küvettenwänden zur Küvettenmitte hin. Bei Wasser wurde die überschüssige Menge nach oben aus einer Küvettenöffnung verdrängt. Durch diesen Gefriervorgang wurde eine Deformierung der Küvette vermieden. Die Dichte des Eises kurz unterhalb des Gefrierpunkts wurde durch Volumen- und Gewichtsbestimmung an einer der Meßküvette ähnlichen Versuchsküvette mehrmals ermittelt; es ergab sich der Wert $\rho = 0,908 \text{ g/cm}^3$ (der Tabellenwert ist $0,917 \text{ g/cm}^3$, ^{8,9}). Die geringe Kontraktion beim weiteren Abkühlen erhöht die Flächendichte senkrecht zum Strahl bei -100°C

⁸ CURTIS, H. L., and F. M. DEFENDORF: Int. Crit. Tables, vol. VI, 77—78. New York 1929.

⁹ DORSEY, N. E.: Properties of Ordinary Water Substances. New York 1940.

nur um $\sim 0,5\%$ (vgl. ⁹). Der Wirkungsquerschnitt wurde, ausgehend von tiefen Temperaturen bei langsam wachsender Temperatur gemessen (etwa 5° Änderung während der Aufnahme eines Meßpunktes). Der Schmelzpunkt konnte beobachtet werden durch die Konstanz der Temperatur über eine längere Zeit, während welcher der Wirkungsquerschnitt stetig auf den Wert für die Flüssigkeit am Schmelzpunkt anstieg. Für die Transmissionsmessung an Dämpfen wurde in die

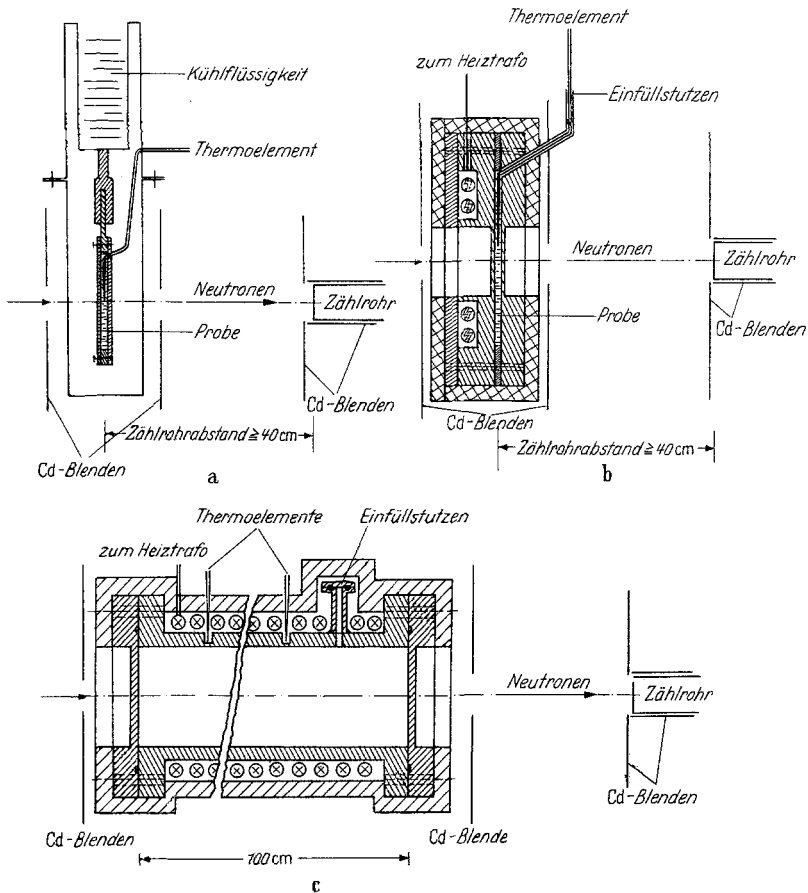


Fig. 2a-c. Probenküvetten: a für tiefe Temperaturen, b für höhere Temperaturen, c für Dampfmessungen

Rohrküvette bei Zimmertemperatur eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz eingefüllt und dann durch Aufheizen der Küvette verdampft. Die höchstmögliche Menge der einzufüllenden Flüssigkeit war gegeben durch die Flüssigkeitsmenge, die bei der tiefsten Meßtemperatur Sättigungsdampfdruck erzeugte. Innerhalb des zur Verfügung stehenden Druckbereichs wurden die Transmissionsmessungen bei verschiedenen Dampfdichten bis herunter zu 20% der maximal zulässigen Dichte ausgeführt. Durch die benützte Blendengeometrie wurde eine Verfälschung der Ergebnisse durch totalreflektierte oder gestreute Neutronen vermieden. Als weitere Fehlerquelle mußte eine mögliche Adsorption des

Dampfes an der Küvettenwandung untersucht werden. Dazu wurde an die Dampfküvette ein heizbares Vorratsgefäß angeschlossen, so daß die Transmission unter dem durch die Temperatur des Vorratsgefäßes bestimmten Sättigungsdampfdruck gemessen werden konnte. Unter diesen Versuchsbedingungen ergab sich volle Übereinstimmung mit den Meßwerten aus der vorher beschriebenen Versuchsanordnung.

Zur Temperaturmessung der untersuchten Substanzen diente bei tiefer Temperatur ein Manganin-Konstantan-Thermoelement, bei höherer Temperatur ein Eisen-Konstantan-Thermoelement. Bei den Messungen an der flüssigen und festen Phase tauchte eine Lötstelle des Thermoelementes durch eine Küvettenöffnung in die Substanz im Bereich des Strahlendurchganges ein. Bei den Messungen an der dampfförmigen Phase waren Thermoelemente an verschiedenen Stellen entlang des Küvettenrohrs durch Bohrungen an der Innenseite der Rohrwandung angebracht.

3. Meßergebnisse

Der totale Wirkungsquerschnitt von Wasser, Ameisensäure und Benzol als Funktion der Neutronenenergie im Bereich von $0,12 \cdot 10^{-3}$ eV bis $2,7 \cdot 10^{-3}$ eV und bei $36 \cdot 10^{-3}$ eV bei einer Substanztemperatur von

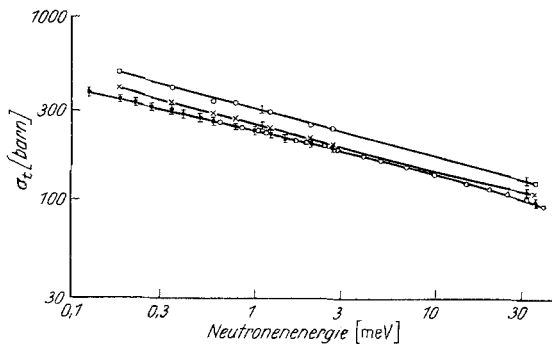


Fig. 3. Totaler Wirkungsquerschnitt von Wasser, Ameisensäure und Benzol bei 18°C [\bullet H₂O, eigene Meßwerte, \bullet Meßwerte BNL-325, \circ CH₂O₂; \times (C₆H₆)]

18°C ist in Fig. 3 aufgetragen. Die Werte für Wasser stimmen mit den Meßwerten von MELKONIAN¹ ausgezeichnet überein.

Fig. 4 zeigt den totalen Wirkungsquerschnitt von H₂O als Funktion der Substanztemperatur zwischen -100°C und $+200^\circ\text{C}$ in allen drei Phasen bei Neutronenenergien von $0,18$; $0,78$; $2,7$ und $36 \cdot 10^{-3}$ eV. Fig. 5 zeigt den totalen Wirkungsquerschnitt von CH₂O₂ und C₆H₆ als Funktion der Substanztemperatur zwischen -100°C und $+200^\circ\text{C}$ in allen drei Phasen bei Neutronenenergien von $0,78$ und $36 \cdot 10^{-3}$ eV. Den totalen Wirkungsquerschnitt der Dämpfe von H₂O, CH₂O₂ und C₆H₆ als Funktion der Neutronenenergie im Bereich von $0,12 \cdot 10^{-3}$ eV bis $3 \cdot 10^{-3}$ eV und für $36 \cdot 10^{-3}$ eV bei einer Temperatur von 110°C gibt Fig. 6 wieder.

Die Meßergebnisse an der festen und flüssigen Phase der Substanzen sind mit einem maximalen Fehler von 3% behaftet; dieser ist im wesent-

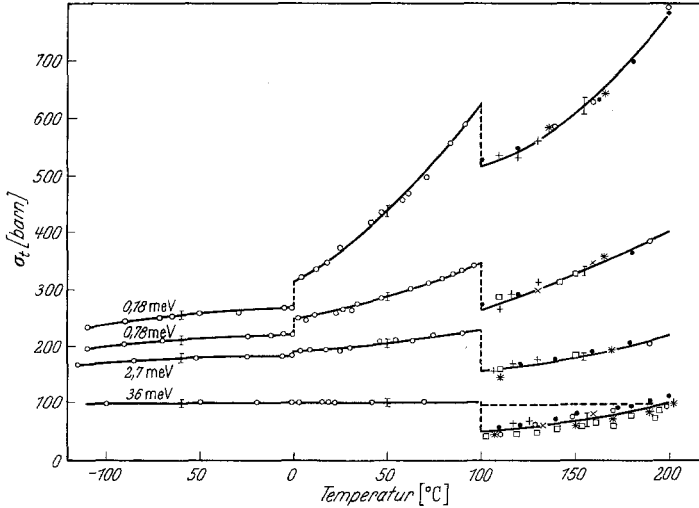


Fig. 4. Totaler Wirkungsquerschnitt von H_2O als Funktion der Temperatur. (Die verschiedenen Zeichen beim W. Q. des Dampfes entsprechen Messungen bei verschiedenen Dampfdichten, insbesondere das Zeichen \times der Messung bei Dampfsättigung. Die gestrichelte Kurve gibt den theoretischen Verlauf der Dampfkurve für $E_n = 36$ meV nach KRIEGER und NELKIN²¹ wieder)

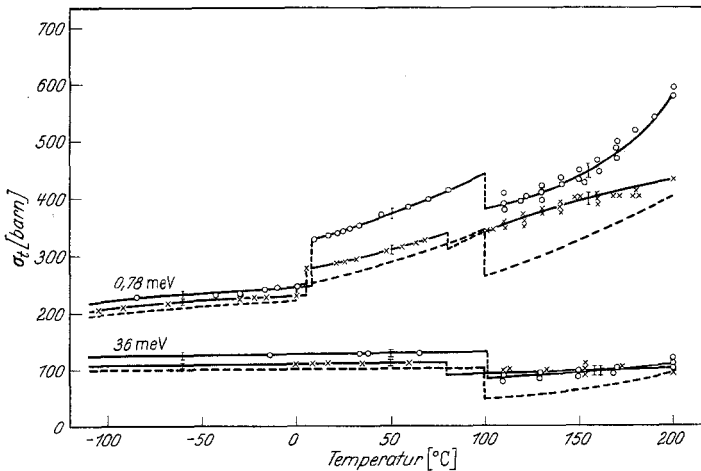


Fig. 5. Totaler Wirkungsquerschnitt von CH_2O_2 -o-, $\frac{1}{3}(\text{C}_6\text{H}_6)$ -x-, H_2O --- (s. Fig. 4) als Funktion der Temperatur bei Neutronenenergien von 0,78 meV und 36 meV

lichen bedingt durch Ungenauigkeiten von Dichte und Kuvettendicke. Die Meßergebnisse an der dampfförmigen Phase der Substanzen sind

im Bereich einer Neutronenenergie von $0,18$ bis $3 \cdot 10^{-3}$ eV mit einem maximalen Fehler von 5%, bei der Neutronenenergie von $36 \cdot 10^{-3}$ eV mit einem maximalen Fehler von 10% behaftet. Dieser Fehler ist bedingt durch die Ungenauigkeiten bei der Dichtebestimmung und durch

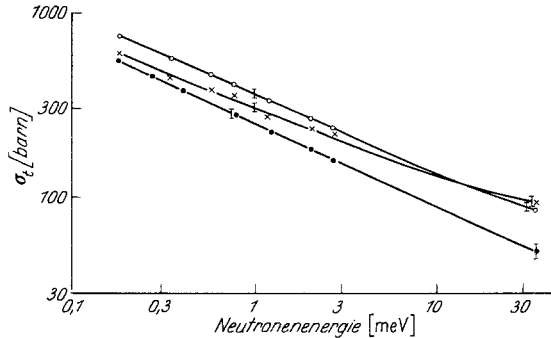


Fig. 6. Totaler Wirkungsquerschnitt der Dämpfe von Wasser, Ameisensäure und Benzol bei 110°C [\bullet H_2O ; \circ CH_2O_2 ; \times $\frac{1}{3}(\text{C}_6\text{H}_6)$]

statistische Fehler bei den Transmissionsmessungen. Der Einfluß letzterer wird bei höheren Neutronenenergien infolge des Anwachsens der Transmission auf etwa 95% gemäß Gl. (2) besonders groß.

4. Diskussion

Im H_2O liegen folgende Bewegungstypen vor:

a) Die inneren *Molekülschwingungen* mit Energien zwischen 0,2 und 0,5 eV⁹, welche in allen drei Phasen ungefähr gleich sind. Bei normalen Temperaturen sind sie wenig angeregt und brauchen hier nicht betrachtet zu werden.

b) Die *freien Rotationen* im Dampf mit Quantenenergien von einigen 10^{-4} eV und darüber¹⁰ und die *behinderten Rotationen* in Wasser und Eis mit einem mittleren Torsionswinkel von nur 9° und einer Quantenenergie von etwa 0,06 eV (Wasser) und 0,08 eV (Eis)¹¹⁻¹⁵.

c) Die *Translationsschwingungen* in Wasser und Eis: Man kann das Translationsspektrum aufspalten in ein optisches Band und in einen

¹⁰ KING, W. C., and W. GORDY: Phys. Rev. **93**, 407 (1954).

¹¹ BROCKHOUSE, B. N.: Nuove Cim. **9**, Suppl. **1**, 45 (1958).

¹² CROSS, P. C., J. BURNHAM and P. A. LEIGHTON: J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1134 (1937).

¹³ LARSSON, K. E., S. HOLMRYD and K. OTNES: Symposium on Inelastic Scatt. of Neutrons in Solids and Liquids, Vienna, Oct. 1960, IS/15.

¹⁴ HUGHES, D. J., H. PALEVSKY, W. KLEY and E. TUNKELO: Phys. Rev. **119**, 872 (1960).

¹⁵ HIBBEN, J. H.: J. Chem. Phys. **5**, 166 (1937).

akustischen Teil. Die effektive Debye-Temperatur dieses zusammengesetzten Spektrums, auf die es bei Streuquerschnittsberechnungen ankommt, beträgt im Eis etwa $\Theta = 220^\circ \text{ K}$ (vgl. die Zusammenstellung vorliegender Daten¹⁶); beim Schmelzen sinkt sie auf 130° K ab¹³. (Hinsichtlich der Beschreibung der Flüssigkeit mit einem Kristallmodell siehe d)]. Es ist plausibel, daß der größte Beitrag zu dieser Änderung vom „Weicherwerden“ des akustischen Spektrums herrührt, während die Verschiebung des optischen Bandes zu kleineren Energien wegen der starken Nahordnung der Moleküle in der flüssigen Phase geringer ist^{15, 16}.

d) Die *Selbstdiffusion* der Moleküle in Wasser. Man hat sich diese so vorzustellen, daß das Molekül im Mittel eine gewisse Zeit $T_r \sim 5 \cdot 10^{-12} \text{ sec}$ auf seinem Platz im quasi-kristallinen Gefüge des Wassers um eine Ruhelage schwingt, bis es auf einen anderen „Pseudogitterplatz“ springt^{11, 14}. Dieser Bewegung ist wahrscheinlich noch eine kontinuierliche Drift des schwingenden Moleküls überlagert. Der Umstand, daß die Verweilzeit T_r erheblich größer als die Periode der meisten Schwingungsmoden der Wassermoleküle (einige 10^{-13} sec) ist, ermöglicht die näherungsweise Beschreibung der flüssigen Phase nach dem Modell eines festen Kristalls. Eine experimentelle Bestätigung der „Kristallstruktur“ des Wassers gibt das Auftreten einer — wenn auch verbreiterten — elastischen Linie über dem unelastischen Kontinuum im Neutronen-Streu-Spektrum^{11, 13, 14}.

An Hand dieser, wenn auch sehr groben Modellvorstellung über die Dynamik der Wassermoleküle kann man die Energie- und Temperaturabhängigkeit des Streuquerschnittes σ_s wenigstens qualitativ diskutieren. Wir bedienen uns hierzu der von KOTHARI und SINGWI¹⁷ abgeleiteten Formeln für die elastischen und unelastischen Streuquerschnitte eines einatomigen Gitters, die wir näherungsweise auf Eis und Wasser übertragen. σ_s setzt sich zusammen a) aus einem elastischen Anteil σ_0 , bei welchem die Neutronen nur ihre Richtung, nicht ihre Energie ändern, b) einem unelastischen Anteil σ_+ , bei dem sie Energie aus den Gitterschwingungen aufnehmen (Beschleunigungsquerschnitt) und c) einem unelastischen Anteil σ_- , bei welchem sie Energie an die Gitterschwingungen abgeben (Bremsquerschnitt).

Die einzelnen Anteile zeigen folgende *Energieabhängigkeit*: σ_0 ist proportional dem gemittelten Debye-Waller-Faktor

$$\sigma_0 = \text{const} \int_{(4\pi)} e^{-2W} d\Omega \quad (1a)$$

¹⁶ SPRINGER, T.: Wird veröffentlicht in Nukleonik (1961).

¹⁷ KOTHARI, L. S., and K. S. SINGWI: Solid State Physics, vol. 8, p. 109. New York 1959.

und nimmt im Bereich der untersuchten Energien ($E \ll k\Theta$) sehr langsam mit zunehmender Energie ab [Gl. (1)]. Der unelastische Anteil wird im wesentlichen durch den Beschleunigungsquerschnitt σ_+ bestimmt. Für diesen gilt in erster Näherung

$$\sigma_+ = \text{const } T^3/\sqrt{E} \quad (3)$$

während der Bremsquerschnitt

$$\sigma_- = \text{const } (E^3/\Theta^3) [1 + f(T/E)] \quad (4)$$

klein ist. Somit ist der Anstieg des gesamten Streuquerschnittes mit fallender Neutronenenergie im subthermischen Bereich hauptsächlich durch den Anstieg des Beschleunigungsquerschnittes bedingt.

Die *Temperaturabhängigkeit* der einzelnen Anteile ist folgendermaßen zu verstehen: σ_0 nimmt entsprechend Gl. (1) und (1a) mit steigender Temperatur ab. Die Abnahme ist im Bereich subthermischer Energien für $E \ll k\Theta$ geringfügig. σ_- ändert sich ebenfalls wenig gemäß Gl. (4), da das zweite Glied klein ist. Die Änderung des totalen Wirkungsquerschnitts mit der Temperatur ist somit hauptsächlich durch σ_+ [Gl. (3)] bedingt.

Benzol ist hauptsächlich wegen des verschwindend kleinen Dipolmomentes seiner Moleküle¹⁸ im flüssigen Zustand wenig assoziiert, die Ameisensäure nimmt in bezug auf Assoziation zwischen Wasser und Benzol die Mittelstellung ein¹⁹. Die nur sehr geringen Unterschiede in der Steigung der Kurven für den Temperaturverlauf der Wirkungsquerschnitte von H_2O , CH_2O_2 und C_6H_6 weisen darauf hin, daß bei Wasser offensichtlich mit steigender Temperatur nur eine mäßige Komplex-Dissoziation und Änderung der Rotationsbehinderung auftritt. Tatsächlich ist Wasser nach dem Euckenschen Modell²⁰ auch am Siedepunkt noch zum großen Teil in Molekülkomplexen assoziiert, was eine starke Rotationsbehinderung bewirkt. Ebenso tritt bei der inelastischen Streuung von kalten Neutronen an Wasser mit steigender Temperatur zwischen 20° C und 93° C keine Verschiebung des Torsionsbandes auf¹⁴, was auf eine geringe Änderung der Rotationsbehinderung schließen läßt.

Beim *Schmelzvorgang* nimmt nach c) die Debye-Temperatur ab. Die Schwingungen werden folglich höher angeregt; das bewirkt ein Anwachsen der inelastischen Streuquerschnitte σ_+ und σ_- . Ein Teil der Zunahme kann auch der geringen Abnahme der Energie der behinderten Rotation und der damit verbundenen erhöhten thermischen Anregung dieses Energiezustandes zugeordnet werden. Gleichzeitig bewirkt die

¹⁸ ANS, I. D., u. E. LAX: Taschenbuch für Chemie und Physik, S. 132. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1960.

¹⁹ FRENKEL, J.: Kinetic Theory of Liquids. New York 1946.

²⁰ EUCKEN, A.: Nachr. Akad. Wiss. Göttingen Nr. 2, 38 (1946).

Abnahme des Debye-Waller-Faktors mit abnehmendem Θ eine Erniedrigung des elastischen Streuquerschnitts. Diese ist aber klein, da bei den subthermischen Energien der Debye-Waller-Faktor e^{-2W} für $E = E'$ nahezu 1 ist [s. Gl. (1)]. Demnach ist die sprunghafte Zunahme des totalen Wirkungsquerschnitts am Schmelzpunkt bei subthermischen Neutronenenergien vornehmlich durch das Anwachsen des Beschleunigungsquerschnitts bedingt. Bei der Neutronenenergie von $36 \cdot 10^{-3}$ eV ist am Schmelzpunkt kein Sprung des Wirkungsquerschnitts mehr zu beobachten. Demnach wird bei dieser Energie das Anwachsen des inelastischen Streuquerschnitts durch die Abnahme des elastischen Streuquerschnitts offenbar gerade kompensiert. Von allen untersuchten Substanzen ist die Stufe bei Benzol am größten, wahrscheinlich deshalb, weil bei Benzol die Kristallstruktur der festen Phase beim Schmelzvorgang infolge des kleinen Dipolmoments der Moleküle weitgehend aufgelöst wird.

Für Wasser und Eis wurde aus der Änderung des Wirkungsquerschnitts am Schmelzpunkt die Debye-Temperatur nach den Formeln für die Wirkungsquerschnitte nach KOTHARI und SINGWI¹⁷ berechnet. Es ergab sich für die effektive Debye-Temperaturen

$$\Theta (\text{Eis}) = 280 \pm 10^\circ \text{ K} \text{ bzw. } \Theta (\text{Wasser}) = 160 \pm 10^\circ \text{ K}.$$

Der Fehler folgt aus der Abweichung der Ergebnisse für verschiedene Neutronenenergien. Die Diskrepanz gegenüber den eingangs angeführten Werten für Θ rührt wahrscheinlich davon her, daß in den bei uns verwendeten Formeln die Torsionsschwingungen nicht berücksichtigt sind.

Am *Siedepunkt* tritt bei allen betrachteten Substanzen eine sprunghafte Abnahme des Streuquerschnittes auf; die relative Stufenhöhe nimmt mit steigender Neutronenenergie zu. Da die Siedetemperatur des Wassers viel größer als seine Debye-Temperatur ist, wird der Debye-Waller-Faktor e^{-2W} am Siedepunkt sehr klein. Unter diesen Umständen können die Moleküle in der Flüssigkeit hinsichtlich der Translation wie im Dampf als frei behandelt werden. Die Rotationsbewegung hingegen erleidet beim Verdampfen eine beträchtliche Änderung: In der Flüssigkeit ist sie stark behindert, während sie im Dampf völlig frei ist. Damit ist in der Flüssigkeit die wirksame Masse $M = 18$, weil bei einem Stoß am Proton praktisch nur dem Molekülschwerpunkt Impuls mitgeteilt wird. Beim Stoß am freien Molekül wird das zweite Proton *um* den Schwerpunkt mitgedreht; in diesem Falle ist, wie man zeigen kann, $M = 2^{21}$. Diese Änderung wirkt sich auf den Faktor $(M/M + 1)^2$ aus, welchem der Streuquerschnitt proportional ist. Damit ergibt sich beim Verdampfen eine Abnahme des Streuquerschnittes [Änderung von

²¹ KRIEGER, T. I., u. M. S. NELKIN: KAPL-1597.

$(M/M + 1)^2$ um einen Faktor 0,5]. Bei der Ameisensäure beträgt die Änderung $(M/M + 1)^2$ nur einen Faktor 0,8. Beim Benzol ist der Massenfaktor sowohl in der flüssigen als auch in der dampfförmigen Phase sehr nahe an 1, so daß die Stufe am Siedepunkt besonders klein ist.

Für den Temperaturverlauf des Wirkungsquerschnitts von Wasserdampf bei 36 meV ergibt die Theorie von KRIEGER und NELKIN²¹, welche bei dieser Neutronenenergie gültig sein sollte, eine beträchtliche Abweichung vom Experiment (Fig. 4). Ebenso führt eine quantenmechanische Berechnung²² des Wasserdampfwirkungsquerschnitts bei $0,6 \cdot 10^{-3}$ eV und 300° K, wobei (im Gegensatz zu²¹) die exakten Rotator-Wellenfunktionen betrachtet werden, die translatorische thermische Bewegung der Moleküle aber vernachlässigt wird, zu einem Wert von 290 barn, welcher ebenfalls höher als der den Experimenten extrapolierte Wert ist. Diese Diskrepanz ist nicht geklärt.

Mein Dank gilt Herrn Professor H. MAIER-LEIBNITZ und Herrn T. SPRINGER für die Anregung zu dieser Arbeit und für zahlreiche Hinweise und Diskussionen, ferner danke ich Herrn G. GÖSSMANN für wertvolle theoretische Besprechungen.

²² KHUBCHANDANI, P.G., and A. RAHMAN: J. Nucl. Energy A **11**, 89 (1960).