

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM**

**KARLSRUHE**

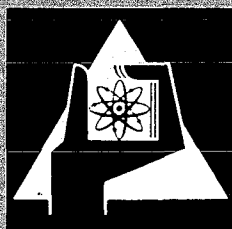
Januar 1972

KFK 1489

Institut für Angewandte Kernphysik  
Abteilung Reaktorbetrieb und Technik

Untersuchung der Molekülrotation im festen Methan  
durch inelastische Neutronenstreuung

H.Kapulla



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

**Als Manuskript vervielfältigt**

**Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE**

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Januar 1972

KFK 1489

Institut für Angewandte Kernphysik  
und  
Abteilung Reaktorbetrieb und Technik

Untersuchung der Molekülrotation im festen Methan  
durch inelastische Neutronenstreuung\*

Hans Kapulla

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H. Karlsruhe

\*von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe genehmigte  
Dissertation

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities.

2. It then outlines the various methods used to collect and analyze data, including surveys, interviews, and focus groups.

3. The next section describes the results of the data collection process, highlighting key findings and trends.

4. Finally, the document concludes with a summary of the overall findings and recommendations for future research.

5. The following table provides a detailed breakdown of the data collected during the study.

6. This table shows the distribution of responses across different categories, allowing for a more granular analysis of the data.

7. The data indicates that a significant portion of respondents are concerned about the impact of climate change on their daily lives.

8. Furthermore, the study found that there is a strong correlation between income level and concern for the environment.

9. These findings suggest that targeted interventions may be necessary to address the needs of lower-income populations.

10. In conclusion, the study highlights the need for continued research and action to address the challenges posed by climate change.

11. The following section provides a detailed analysis of the data presented in the table above.

12. This analysis explores the underlying factors that influence respondents' concerns and offers insights into potential solutions.

13. The data shows that respondents with higher education levels are more likely to be concerned about climate change.

14. Additionally, the study found that respondents who live in urban areas are more likely to be concerned about the environment.

15. These findings suggest that education and urbanization play a significant role in shaping environmental concerns.

16. The following table provides a detailed breakdown of the data presented in the table above.

17. This table shows the distribution of responses across different categories, allowing for a more granular analysis of the data.

18. The data indicates that a significant portion of respondents are concerned about the impact of climate change on their daily lives.

19. Furthermore, the study found that there is a strong correlation between income level and concern for the environment.

20. These findings suggest that targeted interventions may be necessary to address the needs of lower-income populations.

## Zusammenfassung

Der doppelt differentielle Streuquerschnitt von  $\text{CH}_4$  wurde mit einem Drehkristallspektrometer an der kalten Neutronenquelle des FR2 im Temperaturbereich zwischen  $4.4^\circ\text{K}$  und  $21^\circ\text{K}$  gemessen. Die Einschußenergie der Neutronen betrug  $5\text{ meV}$  ( $\lambda \approx 4\text{ \AA}$ ).

Wegen der Symmetrie des Methanmoleküls ist festes Methan eine ideale Modellsubstanz zur Untersuchung der Bewegungsmöglichkeiten der Bausteine eines Molekülkristalles. Durch die Annahme einer Oktupol-Oktupol-Wechselwirkung zwischen den Molekülen können im festen  $\text{CH}_4$  ein, zwei oder drei Umwandlungspunkte, je nach Konversionsgrad, Größe des Oktupolmomentes und Schwerpunktabstand benachbarter Moleküle als Folge von Änderungen der Orientierungsstruktur des Kristalles erklärt werden.

Seit längerem ist bekannt, daß Methan bei  $20.5^\circ\text{K}$  einen  $\lambda$ -Punkt besitzt. Aufgrund neuerer Untersuchungen der spezifischen Wärme konnte nicht ausgeschlossen werden, daß auch im  $\text{CH}_4$ , ähnlich wie in den deuteriumsubstituierten Methanen ( $\text{CH}_3\text{D}$ ,  $\text{CH}_2\text{D}_2$ ,  $\text{CHD}_3$  und  $\text{CD}_4$ ), ein weiterer Umwandlungspunkt unterhalb  $20^\circ\text{K}$  existiert.

Die zahlreichen experimentellen Untersuchungen des Methansystems, die bisher veröffentlicht wurden, lieferten zum Problem der Bewegungsmoden und der Konversion verschiedener Spinspezies der Methanmoleküle keine übereinstimmenden Ergebnisse.

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente zeigten zum erstenmal eindeutig, daß im Methan bei  $4.4^\circ\text{K}$  Rotationen auftreten. Sie sind als diskrete Energieübergänge in den Spektren gestreuter kalter Neutronen nachweisbar. Die Energieüberträge sind etwas kleiner als die, die man für freie Rotationen erwartet.

Aufgrund des Verhältnisses der Wirkungsquerschnitte für die Rotationsübergänge  $0 - 1$  und  $1 - 0$  wurde geschlossen, daß im sauberen,  $\text{O}_2$ -freien  $\text{CH}_4$  der Temperatur  $4.4^\circ\text{K}$  nur ein geringer Prozentsatz aller Moleküle in den energetisch günstigsten Rotationszustand  $J = 0$  mit dem Kernspin  $I = 2$  konvertiert ist. Die Dotierung des Methans mit Sauerstoff erhöht die Konversionsrate, ohne jedoch bis zum thermischen Gleichgewicht zu führen, was aus der Größe des Wirkungsquerschnittsverhältnisses abgelesen werden konnte.

Der untere Umwandlungspunkt macht sich nicht durch eine Streuquerschnittsänderung bemerkbar. Der Querschnitt für den behinderten  $0 - 1$ -Übergang nimmt mit der Temperatur stetig ab. Der Vergleich des Absolutwertes des Streuquerschnittes für den  $0 - 1$ -Übergang bei  $4.4^\circ\text{K}$  im Verhältnis zur Größe des Wirkungsquerschnittes für die elastischen Streuprozesse, zeigt, daß mit großer Wahrscheinlichkeit nur ein Viertel aller  $\text{CH}_4$ -Moleküle an der behinderten Rotation teilnehmen.

Freie Rotationen wurden in der Form diskreter Übergänge im gesamten untersuchten Temperaturintervall nicht beobachtet. Das Anwachsen der inelastischen Streuung mit steigender Temperatur, an der vorwiegend niederenergetische Energieaustauschprozesse beteiligt sind, wird durch zunehmende Rotationsdiffusion erklärt. Oberhalb des Umwandlungspunktes bei  $20.5^\circ\text{K}$  nimmt der Einfluß der Rotationsdiffusion sprunghaft zu.

## Abstract

With a rotating crystal spectrometer at the cold neutron source of the reactor FR2 the double differential scattering cross section of  $\text{CH}_4$  was measured in the range of temperatures between  $4.4^\circ\text{K}$  and  $21^\circ\text{K}$ . The incident energy of the neutrons was 5 meV ( $\lambda \approx 4 \text{ \AA}$ ).

Because of the symmetry of the methane molecule, solid methane is an ideal model substance for studying the possibilities of motion of the molecules in a molecular crystal. Assuming an octopole - octopole interaction between the molecules, there may occur one, two or three points of conversion in solid  $\text{CH}_4$ , depending upon the degree of conversion, size of the octopole moment and distance between centers of mass of adjacent molecules as a consequence of changes of the orientational structure of the crystal.

It has been known for some time that methane has a  $\lambda$ -point at  $20.5^\circ\text{K}$ . More recent investigations of the specific heat have made it quite likely that also in  $\text{CH}_4$ , as in deuterium-substituted methanes ( $\text{CH}_3\text{D}$ ,  $\text{CH}_2\text{D}_2$ ,  $\text{CHD}_3$ , and  $\text{CD}_4$ ), there is another conversion point below  $20^\circ\text{K}$ .

The large number of experimental investigations so far published about the methane system did not lead to consistent results on the problem of the modes of motion and the conversion of different spin species of the methane molecules.

The experiments described in this work were the first ones to show unequivocally that there are rotations in methane at  $4.4^\circ\text{K}$ . Discrete energy changes in the spectra of scattered cold neutrons can be attributed to rotational motions. These energy changes are slightly smaller than those expected for free rotations.

From the cross section ratio for the rotational transitions  $0 - 1$  and  $1 - 0$  it was concluded that only a small percentage of all the molecules in pure,  $\text{O}_2$ -free  $\text{CH}_4$  of  $4.4^\circ\text{K}$  are converted into the energetically most favorable rotational state of  $J = 0$  with the nuclear spin  $I = 2$ . Doping the methane with oxygen increases the rate of conversion but does not lead to thermal equilibrium. This was also deduced from the magnitude of the cross section ratio.

The scattering cross section did not show any changes due to the lower  $\lambda$ -point. The cross section for the hindered  $0 - 1$  transition decreases smoothly with temperature. A comparison between the absolute value of the scattering cross section for the  $0 - 1$  transition at  $4.4^\circ\text{K}$  and the one for elastic scattering shows that very probably only one quarter of all  $\text{CH}_4$  molecules participate in the hindered rotation.

Free rotations as discrete transitions were not observed over the whole temperature range investigated. The increase in inelastic or quasielastic scattering with increasing temperature, in which mainly processes of small energy exchanges participate, is explained by increasing rotational diffusion. Above the conversion point at  $20.5^\circ\text{K}$  a sudden increase of the contribution of rotational diffusion has been observed.

## Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einleitung	1
2. Gegenwärtiger Stand der Methanuntersuchungen	3
2.1. Strukturuntersuchungen	3
2.2. Untersuchungen über die Bewegungsmoden der Methanmoleküle	4
2.2.1. Erstes Modell	4
2.2.2. Thermodynamische Verfahren	4
2.2.3. Kernresonanz	6
2.2.4. Raman- und Rotationsschwingungsspektren	7
2.2.5. Neutronenstreuung	9
2.3. Modelle für Orientierungsstrukturen im festen Methan	11
3. Experimentelle Methode	14
3.1. Meßprinzip	14
3.2. Kalte Neutronenquelle	15
3.3. Flugzeitspektrometer	21
3.4. Elektronik	23
3.5. Kryostat	24
3.6. Meßküvette	26
3.7. Temperaturregelung	28
3.8. Auswertung der Flugzeitspektren	29
4. Meßergebnisse und Diskussion	32
4.1. Streuexperimente, Flugzeitspektren	32
4.2. Differentielle Wirkungsquerschnitte für die Neutronenstreuung an freien Rotatoren	38
4.3. Konversion im Methan	46
4.4. Wirkungsquerschnitte in den Phasen $\beta$ und $\alpha$	56
5. Literaturverzeichnis	63





## 1. Einleitung

Methan ist das einfachste organische Molekül. In der Vergangenheit wurde es in zahlreichen theoretischen und experimentellen Arbeiten untersucht. Wegen seiner einfachen Struktur (Tetraedersymmetrie), spielte Methan, ähnlich wie Wasserstoff, die Rolle einer Modellsubstanz, an der wesentliche Moleküleigenschaften studiert wurden.

Aufgrund der Symmetrie des Moleküls ist sein Dipolmoment Null. Die zwischenmolekularen Kräfte werden deshalb in der festen Phase schwach sein. Methan sollte daher als Modell eines einfachen Molekülkristalles besonders geeignet sein. Von den vier Bewegungsformen, die ein Molekül im allgemeinen auf einer Gitterposition ausführen kann:

- Oszillationen der Molekülschwerpunkte,
- Rotationen oder Drehschwingungen des gesamten Moleküls,
- Rotationen oder Drehschwingungen von Molekülteilen,
- innere Schwingungen des Moleküls,

können beim Methan die letzten beiden außer Betracht bleiben. Rotationen oder Drehschwingungen von Molekülteilen treten hier wegen der Molekülstruktur nicht auf. Innere Schwingungen der Methanmoleküle besitzen eine Energie von mehr als 100 meV (1). In der festen Phase des Methans ( $T < 90^{\circ}\text{K}$ ) werden innere Schwingungen daher nicht angeregt. Trotz dieser vereinfachten Verhältnisse steht eine befriedigende Beschreibung der inneren Dynamik des Molekülkristalls Methan zur Zeit noch aus.

In der festen Phase zeigt Methan bei  $8^{\circ}\text{K}$  und bei  $20.5^{\circ}\text{K}$  Unregelmäßigkeiten im Verlauf der spezifischen Wärme (2, 3), sogenannte  $\lambda$ -Punkte, die für viele Molekülkristalle charakteristisch sind (4) und als Phasenübergänge höherer Ordnung gedeutet werden (5, 6). Derartige Phasenumwandlungen wurden häufig in Zusammenhang mit Übergängen von Zuständen hoher in Zustände geringerer Ordnung bzw. Symmetrie gebracht. (7, 8).

Im Falle des Molekülkristalles Methan wären verschiedene Mechanismen für Ordnungs-Unordnungs-Übergänge denkbar. So könnte zum Beispiel eine Änderung

- a) der Schwerpunktsanordnung im Kristallgitter,
- b) des Behinderungsgrades der Rotation von Molekülen auf ihren Gitterplätzen (und) oder
- c) der Gleichgewichtsorientierung der Moleküle bezüglich der Kristallachsen

für das Auftreten der  $\lambda$ -Punkte verantwortlich sein.

Die Fragen nach der Struktur des Methankristalles, den Bewegungsformen der Methanmoleküle in den drei festen Phasen (freie oder behinderte Rotation, Rotationsdiffusion, Torsionsschwingungen auf den Gitterplätzen) und den Orientierungsstrukturen, die dort anzutreffen sind, wurden in der Vergangenheit in zahlreichen Arbeiten erörtert. Die Antworten darauf sind der Schlüssel zum Verständnis der Phasenübergänge. Wie im folgenden Kapitel gezeigt wird, sind die Diskussionen darüber noch nicht abgeschlossen, so daß zur Zeit gegensätzliche Anschauungen nebeneinander existieren.

Die vorliegende Arbeit soll einen klärenden Beitrag zum Problem der Bewegungsmoden der  $\text{CH}_4$ -Moleküle in der untersten festen Phase liefern. Außerdem wird untersucht, ob und wie rasch im Methan eine Konversion zwischen den drei möglichen Spinspezies stattfindet. In der experimentellen Kernphysik besäße Methan, das vollständig in den Zustand mit dem Gesamtkernspin  $I = 2$  konvertiert, eine große Bedeutung für die Herstellung polarisierter Targets (12).

Das Studium der Bewegungsmoden der Methanmoleküle erfolgte in dieser Arbeit durch inelastische Neutronenstreuung. Gegenüber anderen Verfahren, die ebenfalls in Frage kämen (Messung thermodynamischer Eigenschaften, Kernresonanz, Raman- und Rotationsschwingungsspektren), besitzt die inelastische Neutronenstreuung einige Vorzüge.

Wegen der kleinen Energieüberträge, die mit den untersten Rotationsübergängen im Methan verbunden sind (Rotationskonstante  $B = 0.65$  meV), sollten niederenergetische ("kalte") Neutronen ( $E_n \leq 5$  meV) als "Sonden" besonders geeignet sein. Der geringe Anteil kalter Neutronen am Neutronenspektrum eines Reaktors kann mit einer kalten Quelle beträchtlich erhöht werden. Eine solche Quelle kalter Neutronen wurde am Reaktor FR2 aufgebaut.

## 2. Gegenwärtiger Stand der Methanuntersuchungen

### 2.1. Strukturuntersuchungen

Eine Änderung der Schwerpunktsanordnung als Ursache eines der  $\lambda$ -Punkte kann beim Methan ausgeschlossen werden. Neueste röntgenographische Untersuchungen zeigen, daß zwischen  $4.2^\circ$  und  $80^\circ\text{K}$  ein kubisch-flächenzentriertes Gitter vorliegt (9, 10, 124). Eine Änderung der Translationssymmetrie wird in diesem Temperaturbereich nicht beobachtet. In einer älteren Arbeit wurde gefunden, daß bei Temperaturerniedrigung unter  $15^\circ\text{K}$  die Gitterkonstante wächst (11). Dieses anomale Temperaturverhalten wurde von Greer und Meyer (10) jedoch nicht bestätigt.

In beiden Arbeiten (10, 11) wird dagegen über die Beobachtung sehr schwacher Reflexe berichtet, die der kubisch flächenzentrierten Struktur nicht zugeordnet werden konnten. Sie traten nicht reproduzierbar auf und wurden auf zufällige Verunreinigungen zurückgeführt (10, 124).

Es bleiben also nur die beiden Mechanismen b und c zur Erklärung der  $\lambda$ -Punkte übrig.

## 2.2. Untersuchungen über die Bewegungsmoden der Methanmoleküle

### 2.2.1. Erstes Modell

Solange nur der oberste  $\lambda$ -Punkt bei  $20.5^{\circ}\text{K}$  bekannt war (2) - der untere, nur schwach ausgebildete  $\lambda$ -Punkt wurde erst 1962 gefunden (3, 24) - brachte man ihn mit einer Rotationsumwandlung in Verbindung (13, 14). Nach dieser Vorstellung sollten die  $\text{CH}_4$ -Moleküle unterhalb  $20.4^{\circ}\text{K}$  Torsionsschwingungen um geordnete Gleichgewichtsorientierungen ausführen, die bei Temperaturerhöhung über  $20.4^{\circ}\text{K}$  in freie Rotationen übergehen, wobei die Orientierungsordnung verloren geht. Nach der Entdeckung des zweiten  $\lambda$ -Punktes (3) wurde das von Pauling eingeführte Modell der einfachen Rotationsumwandlung wiederholt überprüft und durch aufwendigere Modelle ersetzt, um beide Phasenübergänge zu erklären (siehe 2.3.). Doch auch nach den verbesserten Modellen sollten die Methanmoleküle in der obersten festen Phase freie Rotation ausführen können.

### 2.2.2. Thermodynamische Verfahren

Es gibt verschiedene Möglichkeiten die Bewegungsmoden von Molekülen in einem Kristall zu untersuchen, insbesondere die Hypothese der Rotationsumwandlung zu überprüfen und festzustellen, ob oberhalb  $20.5^{\circ}\text{K}$  die  $\text{CH}_4$ -Moleküle auf ihren Gitterplätzen freie, unterhalb des  $\lambda$ -Punktes stark behinderte Rotationen oder gar Torsionsschwingungen ausführen.

Eine indirekte Methode besteht darin, von der gemessenen spezifischen Wärme die Beiträge der Gitterschwingungen und die der inneren Molekülschwingungen abzuziehen und den Rest mit den für freie Rotationen bzw. Torsionsschwingungen gültigen Werten zu vergleichen: In klassischer Näherung sollten Torsionsschwingungen die Molwärme um  $3 R$ , freie Rotationen um  $3/2 R$  erhöhen. Erste Abschätzungen

führten zu dem für freie Rotationen erwarteten Wert von  $3/2 R$  (4, 15). Sie stützten sich allerdings auf Messungen der spezifischen Wärme von Methan-Krypton-Mischkristallen (16) und sind daher für einen reinen Methankristall nicht repräsentativ. Die Abschätzung sollte lediglich zeigen, daß die Methanmoleküle in der festen Phase auf vorgegebenen Gitterplätzen Rotationen ausführen und sich in dieser Hinsicht wie freie Moleküle verhalten können. Das gleiche Ergebnis erhielt Staveley (17), der Methanmoleküle in einen Chinonkristall einbaute.

Der von Colwell et. al. (15) gemessene Verlauf der spezifischen Wärme des reinen Methankristalls wurde erst kürzlich von Bansal et. al. (31) durch ein Modell beschrieben, das zwei Beiträge zur spezifischen Wärme berücksichtigt: einen Translationsanteil - unter der Annahme einer Debye - Temperatur von  $150^{\circ}K$  - und einen Rotationsanteil, der wie oben im Limit den klassischen Wert von  $3/2 R$  für freie Rotationen lieferte.

Eine qualitative Diskussion der Differenz der spezifischen Wärme von  $CH_4$  und  $CD_4$  führte dagegen Colwell und Mitarbeiter zunächst zu der Meinung, daß die  $CH_4$ -Moleküle in der obersten festen Phase wahrscheinlich nicht rotieren können (18). Die Analyse der Temperaturabhängigkeit der aus der Entropie gewonnenen Debye - Temperatur, die zu einem späteren Zeitpunkt ebenfalls von Colwell (23) durchgeführt wurde, deutete demgegenüber nur auf eine ganz schwache Rotationsbehinderung hin.

Bigleisen (19) verglich den gemessenen Dampfdruck verschiedener isotopensubstituierter Methane mit den Ergebnissen von Modellrechnungen und folgerte, daß die Methanmoleküle sowohl in der flüssigen als auch in der festen Phase dicht unter dem Schmelzpunkt nur behindert rotieren können. Auch die Ergebnisse der Viskositätsmessungen von Boon (20) sind nach Grigor und Steel (22) nur verständlich, wenn man starke Rotationsbehinderung voraussetzt.

Beide Autoren (21) finden dagegen ihre eigenen Messungen der Molvolumina, der Dampfdrucke, der isothermen Kompressibilität und der kritischen Konstanten von  $\text{CH}_4$  und  $\text{CD}_4$  in der flüssigen Phase, mit der Annahme freier Rotationen in Übereinstimmung.

Obwohl alle thermodynamischen Eigenschaften eines Körpers letztlich durch die Kräfte zwischen den benachbarten Teilchen und den damit verträglichen Bewegungsmoden bestimmt sind - im Falle des Methans also auch davon abhängen, ob die Moleküle Rotationen oder Torsionsschwingungen ausführen - ist die Auswirkung der Bewegungsarten der Moleküle auf die untersuchten thermodynamischen Eigenschaften des Methansystems offenbar nicht spezifisch genug, um klare Entscheidungen zu ermöglichen.

### 2.2.3. Kernresonanz

Eine weitere indirekte Methode, Änderungen in den Bewegungszuständen von Molekülen zu untersuchen, bietet die magnetische Kernresonanz (25). So wurde verschiedentlich beobachtet, daß das Auftauen von Rotationsfreiheitsgraden mit einer Verringerung der Linienbreite verbunden ist (26). Diese Linienverengung durch Bewegung (motional narrowing) wurde von Bloembergen (27) und Gutowsky (33) allgemein theoretisch behandelt. Die ersten magnetischen Kernresonanzmessungen an den Protonen des Methanmoleküls wurden von Thomas und Mitarbeitern (28) ausgeführt. Sie konnten jedoch keine Änderung der Linienbreite zwischen  $4.2^\circ$  und  $30^\circ\text{K}$  feststellen. Zum gleichen Ergebnis kamen Wolf und Whitney (29).

Nach diesen Messungen sind beide  $\lambda$ -Übergänge nicht mit einer Änderung der Bewegungsmoden verknüpft, vielmehr weisen sie auf Änderungen in der Orientierungsordnung hin (30). Diese Deutung ließen auch die direkteren, spektroskopischen Messungen zu, die als nächste besprochen werden.

#### 2.2.4. Raman- und Rotationsschwingungsspektren

Die ersten Rotationsschwingungsspektren (die Kombinationsbanden  $\nu_1 + \nu_4$  und  $\nu_3 + \nu_4$ ) von festem Methan wurden von Glasel (32) aufgenommen. Sie zeigten im Temperaturbereich von  $6^\circ$  bis  $33^\circ\text{K}$  keine Struktur, woraus geschlossen wurde, daß der obere  $\lambda$ -Punkt nicht eine Folge der Verminderung der Rotationsbehinderung sein kann.

Horning und Savitsky (34), die die Rotationsschwingungsspektren (reine Knick- und Streckerschwingungen  $\nu_3$  und  $\nu_4$ ) von festem Methan untersuchten, fanden in der Phase  $\alpha$  ( $T > 20.4^\circ\text{K}$ ) im  $\nu_3$ -Bereich neben einem Hauptpeak eine "nichtaufgelöste Schulter" bei höheren Frequenzen, im  $\nu_4$ -Bereich dagegen nur einen symmetrischen Peak. In dieser Phase sind die Ergebnisse und die Folgerungen daraus weitgehend mit denen der Arbeit von Glasel identisch. In der Phase  $\beta$  ( $T < 20.4^\circ\text{K}$ ) wurden zwar neben dem Hauptpeak zwei Nebenmaxima im  $\nu_3$ -Bereich bei höheren, im  $\nu_4$ -Bereich bei niedrigeren Frequenzen beobachtet.

Die Lage und der Abstand der Nebenmaxima relativ zu den Hauptmaxima sprachen gegen freie oder schwach behinderte Rotationen. Es wurde versucht die Nebenmaxima mit der Entartungsaufhebung bzw. der Anregung von Gitterschwingungen und Kombinationen von inneren Molekülschwingungen mit ihnen zu erklären.

Ramanspektren von flüssigem und festem Methan zeigten ebenfalls keine ausgeprägte Rotationsstruktur (35, 36), wie man sie z.B. von der Gasphase her kennt. Beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase werden weder Änderungen des Rotationsschwingungsspektrums (37) noch des Ramanspektrums beobachtet, so daß die Bewegungsmoden der Moleküle in der festen Phase bis ca.  $15^\circ$  unterhalb des Schmelzpunktes sich von denen in der flüssigen Phase nicht unterscheiden. Das Fehlen der Rotationsstruktur

in den Spektren wird auf die Entartungsaufhebung der Rotationsniveaus durch innere elektrische Felder in den kondensierten Phasen zurückgeführt (35). Die große Halbwertsbreite und die weiterreichenden Ausläufer der beobachteten Peaks stimmen gut überein mit der berechneten Einhüllenden derart verbreiteter Rotationspeaks (36).

Werden Methanmoleküle in einen Wirtskristall z.B. Ar, Kr oder Xe eingebaut, so stimmen die Rotationsschwingungsspektren mit den Erwartungen für einen leicht behinderten Rotator überein (38).

Gordon (39, 40) führte zur Erklärung der im Infraroten gemessenen Rotationsschwingungsspektren und der durch Ramanstreuung gewonnenen Bandenstrukturen und Linienformen ein neues Bild ein, das seit längerem bei der Behandlung der Röntgen- und Neutronenstreuung angewandt wird (41). Es berücksichtigt die zeitliche Änderung des Systems nach einem Streuprozess. Mit diesem Formalismus gelang es Gordon die Messungen von Ewing et. al. (37) und Crawford et. al. (35) neu zu interpretieren. Hiernach soll die freie Rotation eines Moleküls nur für eine sehr kurze Zeit anhalten ( $\sim 2 \cdot 10^{-13}$  sec) und anschließend in eine Rotationsdiffusion übergehen, bei der die Moleküle in statistischer Folge Drehbewegungen um kleine Winkel ausführen. Diese häufig unterbrochenen Partialdrehungen der Moleküle folgen im Mittel den Bewegungsgesetzen der Diffusion (42, 43).

Zur Zeit ist die Theorie von Gordon die einzige, die die spektroskopischen Messungen in der flüssigen Phase und in der obersten Phase des festen Methans plausibel machen kann und nicht im prinzipiellen Widerspruch zur Annahme wenig behinderter Rotationen steht.



### 2.2.5. Neutronenstreuung

Die direkte Untersuchung der Bewegungsmoden von Molekülen, Molekülteilen (Radikalen) und Atomen in den drei Aggregatzuständen mit Hilfe der Streuung langsamer Neutronen hat in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen. Auf den engen Zusammenhang zwischen Neutronen- und Ramanstreuung haben Aldred und Mitarbeiter (44) verwiesen. Sears (45) zeigte, daß die von Gordon (39, 40) zur Erklärung der Ramanspektren eingeführten Rotations-Relaxationsfunktionen identisch sind mit denen, die in die Berechnung der differentiellen Neutronenstreuquerschnitte eingehen. Im Vergleich mit der Ramanstreuung bietet die Neutronenstreuung einige Vorteile. Sie bestehen vor allem darin, daß die Neutronenstreuung von optischen Auswahlregeln unabhängig ist und daß neben einer Energie- auch eine meßbare Impulswechselwirkung mit dem streuenden System erfolgt. Gerade die Abhängigkeit der Intensitäten und Halbwertsbreiten der beobachteten Maxima vom Impulsübertrag liefern Informationen, die über die aus Ramanstreuexperimenten erhaltbaren hinausgehen (46). Die Neutronenstreuexperimente, die bisher an festem Methan ausgeführt wurden, vermitteln, was die Natur der  $\lambda$ -Punkte anbetrifft, kein einheitliches Bild. Im wesentlichen wurden drei Experimentiertechniken angewendet: die Transmissionsmethode (Messung totaler Streuquerschnitte) (47, 48, 49, 50), die inverse Be-Filtermethode (51, 52, 53, 54) und die Flugzeitmethode (55, 56, 57, 58, 59).

Den totalen Streuquerschnittsmessungen bei Temperaturen von  $80^\circ$ ,  $77^\circ$  und  $21^\circ\text{K}$  (47, 48, 49) kommt keine große Aussagekraft zu. Wie Rush, Taylor und Havens (61, 62, 63) in einer Reihe von Arbeiten gezeigt haben, spiegelt die Steigung des Wirkungsquerschnittes  $\frac{d\sigma}{d\lambda}$  den Grad der Rotationsbehinderung wider, wobei die Steigung mit zunehmender Rotationsbehinderung abnimmt. Aus dem geringen Unterschied der Steigung beim Übergang von der flüssigen zur festen Phase des Methans leitete Rogalska (47) ab, daß

die  $\text{CH}_4$ -Moleküle auch in der festen Phase freie oder nahezu freie Rotationen ausführen.

Während bei Messungen mit der inversen Be-Filtermethode in flüssigem  $\text{CH}_4$  freie Rotationen (Rotationskonstante  $B = 0.647 \text{ meV}$ ) beobachtet wurden (64), gelang es mit dem direkteren Verfahren der Neutronenflugzeit nicht, Strukturen im Spektrum der an flüssigem Methan gestreuten Neutronen festzustellen, die auf das Vorliegen freier Rotationen gedeutet hätten (65, 66, 67). Diese Diskrepanz trat auch beim Vergleich der Ergebnisse, die nach beiden Meßverfahren in der obersten festen Phase erhalten wurden, auf (vergleiche (54) mit (55, 56)).

Die Ergebnisse eines weiteren Neutronenflugzeitexperimentes mit gasförmigem ( $125^\circ\text{K}$ ), flüssigem ( $99^\circ\text{K}$ ) und festem Methan ( $83^\circ\text{K}$ ) ließen sich dagegen mit einem von Griffing entwickelten Gasmodell (68), das den freien Rotator behandelt, gut beschreiben, so daß in allen 3 Phasen auf freie Rotation geschlossen wurde (58).

Über Neutronenstreuexperimente im Bereich der  $\lambda$ -Punkte ( $T < 22^\circ\text{K}$ ) wurde nur in wenigen Arbeiten berichtet (51, 52, 57, 59). Harker und Brugger (59) haben von Methan bei  $22.1^\circ$ ,  $18^\circ$ ,  $9.1^\circ$  und  $5^\circ\text{K}$  Neutronenflugzeitspektren aufgenommen. Bei  $22.1^\circ\text{K}$  wurden in der Nachbarschaft der elastischen Linie nicht die Nebenmaxima beobachtet, die im Falle freier Rotationen erwartet wurden. Harker und Brugger schlossen daher die Möglichkeit freier Rotationen dicht über dem oberen  $\lambda$ -Punkt aus. Die Spektren bei  $18^\circ$ ,  $9.1^\circ$  und  $5^\circ\text{K}$  sind differenzierter. Sie enthalten Nebenmaxima für Energieüberträge von 6, 9 und 12 meV und ein Nebenmaximum bei ca. 3 meV, das bei  $5^\circ\text{K}$  besonders ausgeprägt auftritt, dessen Intensität mit wachsender Temperatur abnimmt. Seine  $\kappa$ -Abhängigkeit unterscheidet sich von der der anderen Nebenmaxima. Auf diesen wichtigen Punkt werden wir im Verlauf der Arbeit noch gesondert zu sprechen kommen (s. 4.2). Aus den Streudaten wurde mit Hilfe eines geeigneten Extrapolationsverfahrens, das von Egelstaff (69) eingeführt wurde, die Frequenzverteilung bestimmt.

Eine Trennung der Beiträge, die von den Oszillationen der Schwerpunkte und den vermuteten Torsionsschwingungen zur gemessenen Frequenzverteilung herrühren, gelang jedoch nicht.

In den beiden untersten festen Phasen wurden auch nach der Be-Filtermethode Messungen ausgeführt, und zwar bei  $18^{\circ}$ ,  $6.5^{\circ}$  und  $2.7^{\circ}\text{K}$  (51, 52, 54). Aus der Energieverteilung der gestreuten Neutronen wurden 3 Frequenzspektren gewonnen. Sie zeigen, in Übereinstimmung mit den Flugzeitmessungen (59) Maxima, die Energieüberträgen von 3.5 und 12 meV entsprechen, Energieüberträge von 3.5 und 1.6 meV wurden nur bei  $6.5^{\circ}\text{K}$  beobachtet. Ein Maximum mit einem Energieübertrag von 9 meV wurde dagegen in keiner der Phasen gefunden. Im übrigen besitzen die Spektren mehr Strukturen als die, welche mit der Neutronenflugzeitmethode gewonnen wurden. Die Peaklagen bei 6.5 und 12 meV stimmen qualitativ gut mit Dispersionskurven überein, die von Stockmeyer (70) für Rotationsschwingungen im Methan berechnet wurden.

### 2.3. Modelle für Orientierungsstrukturen im festen Methan

Die Bewegungsmoden der Moleküle und die Orientierungsstrukturen des Molekülkristalles sind nicht voneinander unabhängig. So ist eine Orientierungsordnung in einem Festkörper, in dem alle Moleküle freie Rotationen um beliebige Achsen ausführen, nicht denkbar. Die Modelle, die in der Vergangenheit für den Festkörper Methan entwickelt wurden, beschreiben die  $\lambda$ -Punkte als Folgen von Änderungen der Orientierungsordnung der Moleküle im Kristallverband. Das erste Modell, mit dem die Erklärung beider  $\lambda$ -Punkte im Methan gelang, wurde von James und Keenan (71) aufgestellt. In ihm wurden die Rotationen klassisch behandelt, die statistischen Effekte der Kernspins wurden vernachlässigt. Es sollte daher zur Beschreibung der Orientierungsstrukturen im festen  $\text{CD}_4$  besser geeignet sein als der im festen  $\text{CH}_4$ . Nach diesem Modell führen alle Moleküle in der untersten festen Phase Oszillationen um einheitlich ausgerichtete Gleichgewichtslagen aus. Die Lage der Gleichgewichtsorientierungen zeigt die Abb. 1.

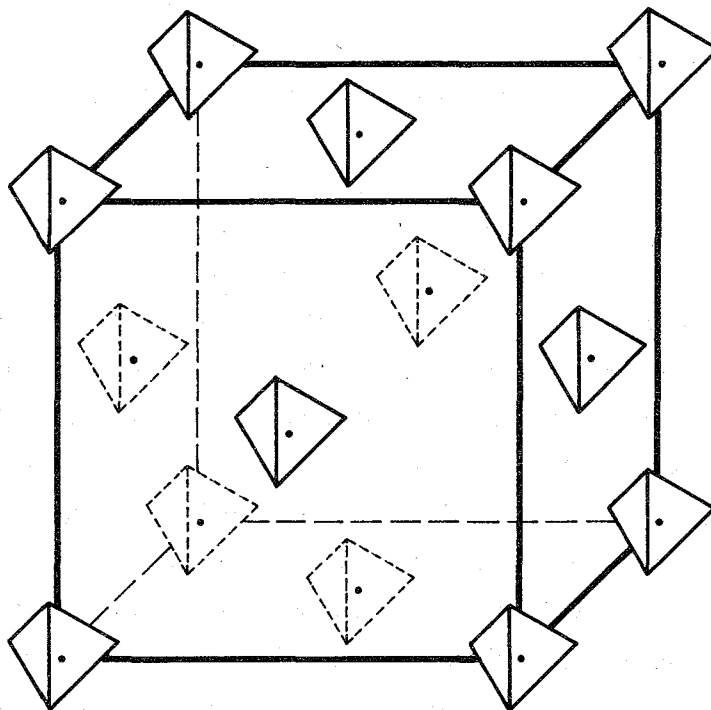


Abb. 1 Gleichgewichtslagen der  $\text{CH}_4$ -Moleküle in der Phase  $\gamma$ , Orientierungsordnung III

Eine Temperaturerhöhung über den unteren  $\lambda$ -Punkt hinaus erniedrigt den Grad der Orientierungsordnung. Sie ändert sich so, daß ein Molekül von vieren freie Rotationen ausführen kann. Die nächsten Nachbarn dieses Moleküls oszillieren um sechs unterschiedliche Gleichgewichtsorientierungen. Eine weitere Temperaturerhöhung über den oberen  $\lambda$ -Punkt zerstört die verbliebene Ordnung der Gleichgewichtsorientierungen völlig, alle Moleküle sollten dann freie, unbehinderte Rotationen ausführen können.

Dieses klassische Modell wurde von Yamamoto und Kataoka (72 - 75) durch Berücksichtigung quantenmechanischer Effekte verbessert und der Einfluß der Molekularfelder auf die Rotation der Methanmoleküle im einzelnen untersucht. Wegen des Protonenspins existieren beim Methan drei verschiedene Gasmodifikationen ( $p\text{-CH}_4$ ,  $o\text{-CH}_4$ ,  $m\text{-CH}_4$ ). Je nachdem, ob Konversion zwischen den Modifikationen stattfindet oder nicht, ist das Mischungsverhältnis der Gasmodifikationen bei

tiefen Temperaturen sehr unterschiedlich. Da die Anschauungen über die Konversion in Methan auseinandergehen, berechnete Yamamoto das James-Keenan-Modell für zwei Zusammensetzungen: im ersten Fall wird angenommen, daß das Mischungsverhältnis, das bei hohen Temperaturen ( $T \geq 300^\circ\text{K}$ ) beobachtet wird, auch bei Temperaturerniedrigung erhalten bleibt (Normalmischung, Konversionsverbot), im zweiten Fall wird unterstellt, daß sich infolge Konversion jeweils das Mischungsverhältnis einstellt, das der aktuellen Temperatur entspricht (Gleichgewichtsmischung, Konversion). Normal- und Gleichgewichtsmischung führen zu unterschiedlichen Phasendiagrammen. Im Falle der Normalmischung sind die Verhältnisse eindeutig: es werden zwei  $\lambda$ -Punkte erwartet. In der obersten Phase ( $\alpha$ ) gibt es keine Orientierungsordnung (Orientierungsordnung I), das innere Molekularfeld, das auf jedes Molekül wirkt, verschwindet, die Moleküle sollten daher frei rotieren können. In der mittleren Phase ( $\beta$ ) gibt es eine Orientierungsstruktur (Orientierungsordnung II), für jeweils eines von vier Molekülen verschwindet das innere Molekularfeld, ein viertel aller Moleküle sollte daher frei rotieren können, in der untersten Phase ( $\gamma$ ) soll die Orientierungsordnung (Orientierungsordnung III, s. Abb. 1) weiter erhöht werden, so daß nur noch behinderte Rotationen möglich sein sollten. Diese Vorstellungen stimmen weitgehend mit dem von James und Keenan entwickelten Modell überein. Das Phasendiagramm der Normalmischung zeigt die Abb. 2.

Wird eine Gleichgewichtsmischung der 3 Gasmodifikationen angenommen, so werden die Verhältnisse komplizierter. Nunmehr hängt es wesentlich von der Größe eines Parameters  $\xi$  ab, wieviel  $\lambda$ -Punkte und welche Orientierungsordnungen angetroffen werden (s. Abb. 3). Der Kopplungsparameter  $\xi$  wird durch das Oktupolmoment  $I$  der Methanmoleküle und den Molekülabstand  $R$  bestimmt:

$$\xi = \frac{I^2}{R^7}$$

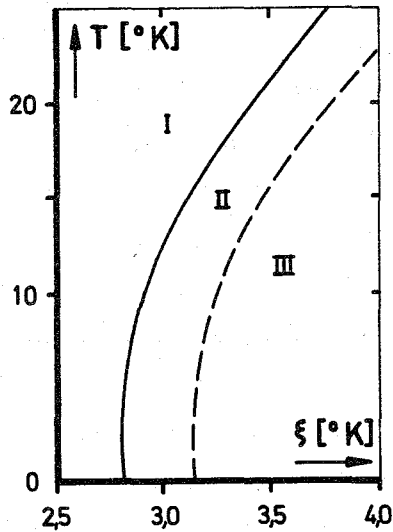


Abb. 2 Phasendiagramm der "Normalmischung"

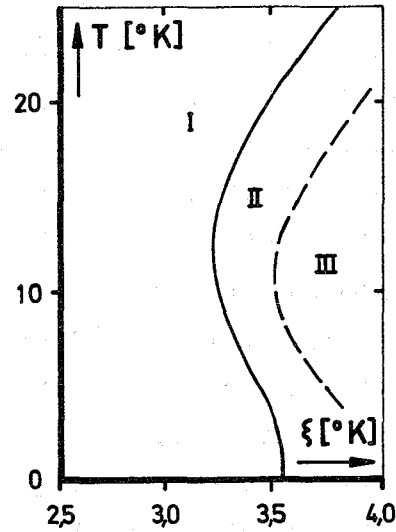


Abb. 3 Phasendiagramm der "Gleichgewichtsmischung"

### 3. Experimentelle Methode

#### 3.1. Meßprinzip

Masse, Energie und Wellenlänge thermischer Neutronen sind ungefähr von gleicher Größenordnung wie die Masse, die kinetische Energie und die Abstände der Streuzentren in atomaren Vielteilchensystemen. Während des Stoßprozesses können daher die Neutronen und deren Stoßpartner Energie und Impuls in meßbarer Größe aufeinander übertragen. Energieänderung und Winkelverteilung der gestreuten Neutronen hängen in charakteristischer Weise sowohl von der Art der Bewegung des Stoßpartners zum Zeitpunkt des Stoßes ab (z.B. Diffusion in der Flüssigkeit, quasielastische Streuung) als auch von höheren Anregungszuständen des Streuers (Rotationen, Phononen etc., inelastische Streuung). Geht man von monochromatischen Neutronen aus und mißt deren Energie- und Winkelverteilung nach der Streuung, so hat man im wesentlichen

den doppelt differentiellen Streuquerschnitt experimentell bestimmt. Der doppelt differentielle Streuquerschnitt wird durch die Struktur und die Dynamik des Streuers geformt. Eine Analyse dieses Querschnittes kann wertvolle Informationen über die noch nicht bekannte Dynamik liefern.

Eine Absicht unserer Messungen am Methan war, mit Hilfe einer verbesserten Experimentiertechnik der inelastischen Neutronenstreuung zu prüfen, ob die  $\text{CH}_4$ -Moleküle in den drei festen Phasen freie oder behinderte Rotationen ausführen können. Aufgrund der bisherigen Experimente war diese Frage nicht eindeutig zu beantworten. Die niedrigsten Rotationsübergänge in leichtem Methan werden bei 1 bis 5 meV erwartet. Es lag daher nahe, sie durch inelastische Streuung subthermischer Neutronen ( $E_n \leq 5$  meV) an einem  $\text{CH}_4$ -Kristall zu untersuchen, weil solche langsamen Neutronen relativ große und daher gut meßbare Energieänderungen erfahren.

Für derartige Untersuchungen wird ein sehr intensiver Strahl subthermischer Neutronen benötigt, wie er z.B. mit einer kalten Neutronenquelle erzeugt werden kann. Da der Aufbau der kalten Quelle am FR2 Voraussetzung für die Durchführbarkeit der Experimente am Methan war, soll auf diese Einrichtung kurz eingegangen werden.

### 3.2. Kalte Neutronenquelle

Der Anteil subthermischer ("kalter") Neutronen ( $E_n \leq 5$  meV) im Spektrum eines Kernreaktors beträgt weniger als 2 %. Ihre Intensität reicht in den meisten Fällen nicht aus, um neutronenspektroskopische Untersuchungen effektiv durchzuführen (zu lange Zählzeit, ungünstiges Signal zu Untergrundverhältnis). Die Idee, den Anteil kalter Neutronen am Gesamtspektrum dadurch zu erhöhen, daß innerhalb eines Strahlrohres ein möglichst großer Moderatorbereich auf sehr niedrige Temperaturen abgekühlt wird, wurde 1957 von Egelstaff (79) veröffentlicht. Seitdem wurden an mehreren Reaktoren kalte Neutronenquellen installiert bzw. werden projektiert (s. z.B. 79 bis 87 und 117 bis 119). Durch Abkühlung des Moderators

auf sehr tiefe Temperaturen, wird das Neutronenspektrum zu niedrigen Energien verschoben, theoretisch sollte die Intensität subthermischer Neutronen durch diese Maßnahme um ein bis zwei Größenordnungen erhöht werden können. Vernachlässigt man die Absorption im kalten Moderator und nimmt thermisches Gleichgewicht zwischen den Neutronen und den Moderatormolekülen an, dann erhält man für den Gewinnfaktor:

$$G(T_1, T_2, \lambda) = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^2 \cdot e^{-\frac{h^2}{2mk\lambda^2} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \quad (3-1)$$

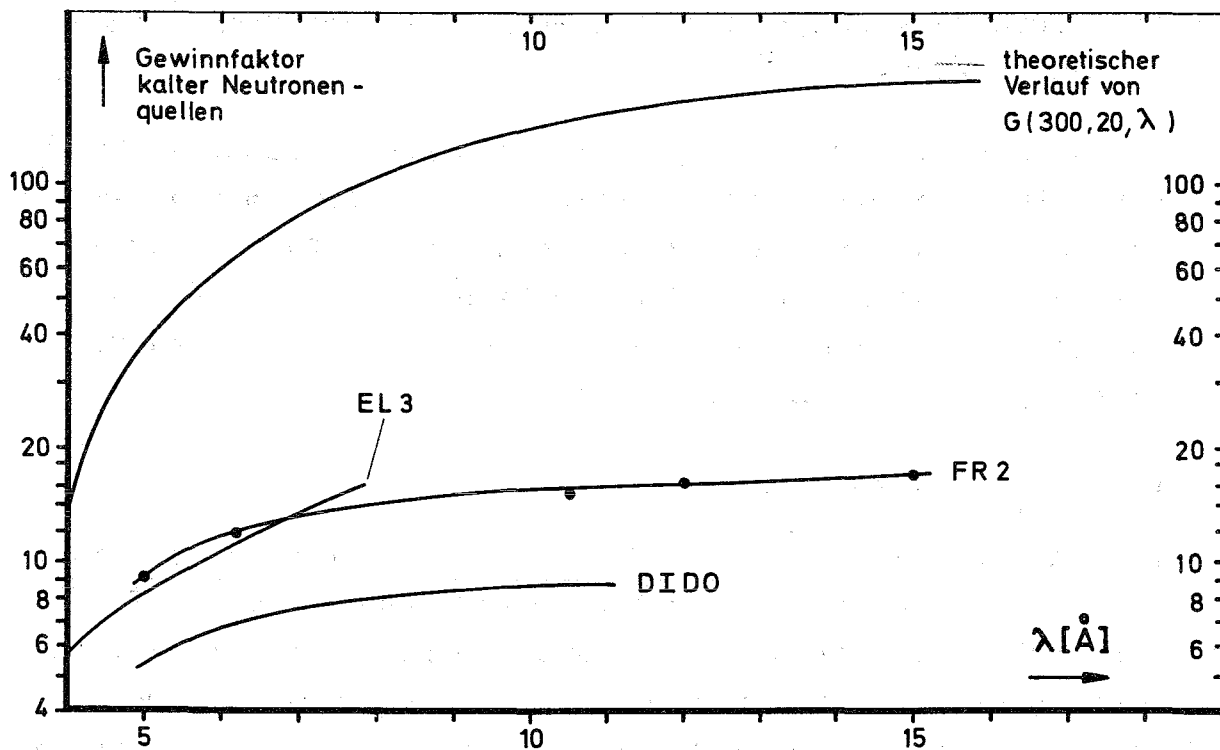


Abb. 4 Gewinnfaktoren kalter Neutronenquellen

$T_1$  und  $T_2$  sind die Moderatortemperaturen vor und nach der Abkühlung,  $\lambda$  und  $m$  sind die Wellenlänge und Masse des Neutrons. In der Abb. 4 ist  $G(300, 20, \lambda)$  dargestellt. Die



dort gezeigten Werte werden experimentell natürlich nicht erreicht, weil die verfügbaren Moderatoren nur bedingt die Eigenschaften eines idealen Moderators besitzen. Dieser sollte neben einem kleinen Atomgewicht und niedrigen Absorptionsquerschnitt, einen möglichst großen Streuquerschnitt haben. Da die Moderation bis zu subthermischen Energien in der Hauptsache durch inelastische Streuprozesse erfolgt, sollte das Moderator material außerdem Energiezustände im meV-Bereich besitzen. In einer Reihe von Experimenten wurde neben Wasserstoff eine große Zahl organischer Substanzen auf ihre Eignung als Moderator für kalte Neutronenquellen untersucht (88 - 94). Praktische Bedeutung haben jedoch nur Wasserstoff, Wasserstoff-Deuteriummischungen und Methan erlangt. Auch in der hier beschriebenen Anordnung wird Wasserstoff als Moderator in der kalten Quelle eingesetzt.

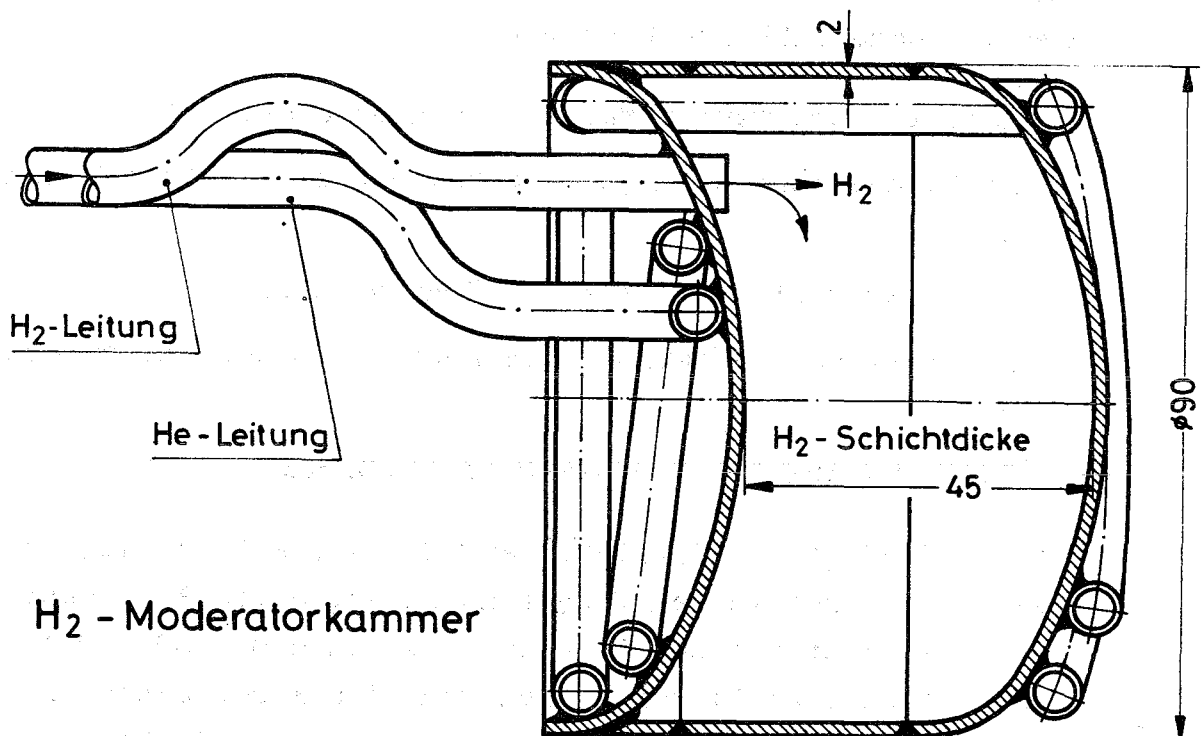


Abb. 5 - Querschnitt der Moderatorkammer der kalten Neutronenquelle am FR2

Die Abbildung 5 zeigt einen Querschnitt durch die Moderator-kammer, die Abbildung 6 gibt schematisch eine Vorstel-lung über die Lage der Moderator-kammer relativ zur übrigen Versuchsanordnung.

Das Innere der Moderator-kammer (Volumen:  $240 \text{ cm}^3$ ) ist mit einem Pufferbehälter (Volumen:  $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^3$ ) über eine Rohr-leitung verbunden. Im warmen Zustand wird dieses System mit Wasserstoff bis zu einem Druck von 2130 Torr gefüllt. An der Außenwand der Moderator-kammer sind Kühlschlangen ange-bracht, die beim Betrieb der Kammer von kaltem He der Tem-peratur  $19^\circ\text{K}$  durchströmt werden. Hierbei kondensiert der Wasserstoff in der Kammer, der Druck sinkt im Kammer-system auf 2000 Torr, was einer mittleren Kammertemperatur von ca.  $24^\circ\text{K}$  entspricht. Das kalte He-Gas wird von einer He-Kälte-anlage\* geliefert, die nach dem Expansionsturbinenprinzip arbeitet.

Die Effektivität einer kalten Neutronenquelle wird durch verschiedene Faktoren bestimmt:

Material und Temperatur des Reaktormoderators,

Größe des Kanals in dem die kalte Quelle untergebracht ist,

Lage der Quelle relativ zum Reaktorcore,

Material und Temperatur des Moderators der kalten Quelle und

Form und Abmessungen der Moderator-kammer.

Der Einfluß dieser Parameter auf die Ausbeute an kalten Neutronen wurde in den Veröffentlichungen von F.J. Webb (94 - 97) ausführlich diskutiert (s. auch 81, 89). Über die meisten angeführten Größen kann der Experimentator nicht frei verfügen. Sie sind durch den technischen Aufbau des Reaktors und seine Belegung mit Experimenten vorgegeben.

-----  
\* Firma Linde A.G.

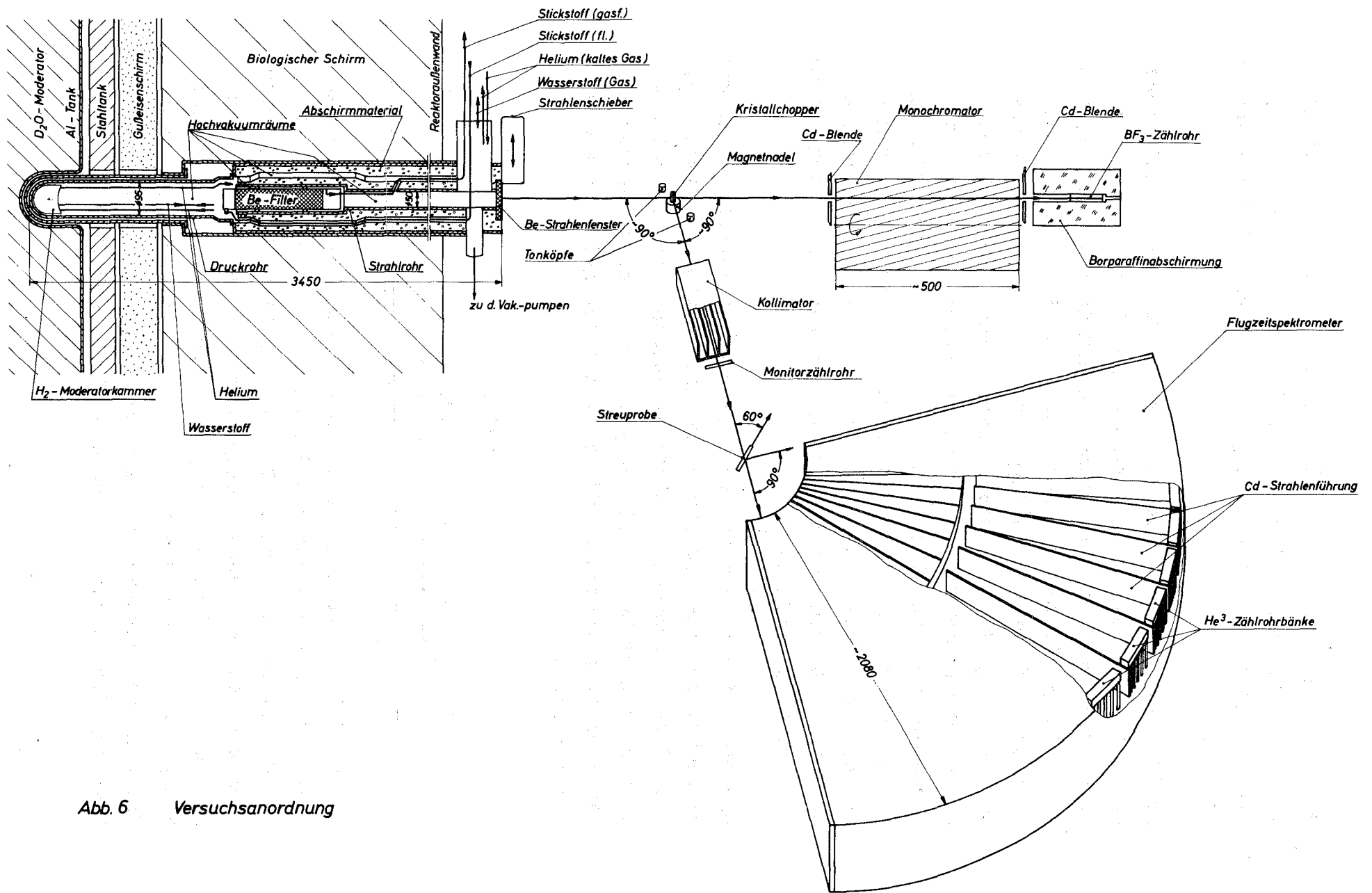


Abb. 6 Versuchsanordnung

Für eine qualitative Beurteilung der Leistungsfähigkeit kalter Neutronenquellen, die unter verschiedenen Bedingungen an anderen Reaktoren aufgebaut wurden, sind sie jedoch wichtig.

Am FR2 ist die kalte Quelle in einem Reflektorkanal eingebaut, sie wird in Transmissionsgeometrie betrieben. Im Strahlrohr befindet sich außerdem ein Be-Polykristall von 30 cm Länge. Er hat die Funktion eines Filters mit dem Neutronen, deren Wellenlänge kleiner als  $3.95 \text{ \AA}$  ist aus dem Strahl gestreut werden, während Neutronen größerer Wellenlängen das Filter nur wenig geschwächt passieren. Durch Kühlung des Filters mit flüssigem Stickstoff wird seine Transparenz für die niederenergetischen Neutronen erhöht. Das Filter reduziert den durch schnelle, epithermische und thermische Neutronen verursachten Untergrund um mehrere Größenordnungen.

Der Gewinnfaktor der kalten Quelle wurde experimentell mit einem mechanischen Geschwindigkeitsselektor bestimmt (99), indem die Neutronenintensität am Ausgang des Geschwindigkeitsselektors bei gefüllter kalter und leerer warmer Moderatorkammer gemessen wurde. Folgende Gewinnfaktoren  $G$  wurden gefunden:

Tabelle 1

$\lambda [ \overset{\circ}{\text{A}} ]$	5	6.2	10.5	12	15
G	9	12	15.2	16.5	17

Sie sind in Abbildung 4 als Funktion der Wellenlänge dargestellt. Außerdem enthält die Abbildung die Gewinnfaktoren der kalten Quellen am EL 3 und am DIDO. EL 3 und DIDO sind wie der FR2 schwerwassermoderierte Reaktoren, alle drei Quellen befinden sich geometrisch in ähnlichen Positionen relativ zum Reaktorcore (Transmissionsgeometrie). Trotz dieser äußeren Übereinstimmung werden in den Gewinnfaktoren doch erhebliche Unterschiede beobachtet, die ihre

Ursache unter anderem in den verschiedenen Kammerabmessungen, Flußgradienten in die die Kammern eingebettet sind und Strahlkollimationen haben können. Die relativ gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen am FR2 und EL 3 kann daher nur als zufällig angesehen werden.

### 3.3. Neutronenflugzeitspektrometer

Die experimentelle Bestimmung des doppelt differentiellen Streuquerschnittes der Methanprobe erfolgte mit der Neutronenflugzeitmethode. Einige Vorversuche mit Methan wurden mit dem ersten Drehkristall-Flugzeitspektrometer am FR2 mit einer Neutroneneinflussenergie von 13.76 meV durchgeführt (106), alle weiteren Experimente mit dem Neutronenflugzeitspektrometer, das an der kalten Neutronenquelle aufgebaut war (s. Abb. 6). Im wesentlichen besteht dieses Spektrometer aus einem Kristallchopper (76 - 78) und den Neutronenflugbahnen. Hauptbestandteil des Kristallchoppers ist ein auf einem Drehteller fest montierter Pb-Einkristall, der von einem Synchronmotor angetrieben wird. Der Bleikristall hat die Form eines Zylinders, dessen Achse mit der Drehachse des Motors zusammenfällt, sein Durchmesser beträgt 3 cm, seine Höhe 7 cm. Er ist so geschnitten, daß die 111-Ebenen parallel zur Zylinderachse liegen. Der Kristallchopper erfüllt zwei Funktionen, während seiner Drehung unterbricht er den Neutronenstrahl periodisch und schafft damit die Voraussetzungen für eine Flugzeitbestimmung, außerdem liefert er monochromatische Neutronen, so daß aus der Flugzeit Energieänderungen, die das Neutron auf seinem Wege zum Detektor aufgrund der Streuung im Probenmaterial erfahren hat, gemessen werden können.

Auf den Kristallchopper fiel ein kollimierter Neutronenstrahl mit einer Winkeldivergenz von 50'. Die Braggbedingung für Reflexion

$$n \lambda(t) = 2 d \sin \theta(t) \quad (3-2)$$

wird während einer vollen Kristallumdrehung zweimal erfüllt.

Die reflektierten Neutronen gehen durch einen zweiten Kollimator, dessen Orientierung zur Richtung der einfallenden Neutronen den Braggwinkel  $\theta$  und damit die Energie der auf die Streuprobe auftreffenden Neutronen bestimmen.  $\theta$  wurde auf  $45^{\circ} 18'$  eingestellt. Bei diesem Winkel wurde im monochromatischen Strahl maximale Neutronenintensität erhalten. Der Abstand  $d$  der 111-Netzebenen im Blei beträgt  $2.852 \text{ \AA}$ . Daraus ergibt sich die Neutronenenergie zu  $4.98 \text{ meV}$ . Die Abschneideenergie des Be-Filters liegt bei  $5.2 \text{ meV}$ , höhere Ordnungen werden daher im reflektierten Strahl nicht auftreten,  $n$  ist 1. Der auf  $1^{\circ} 10'$  kollimierte Strahl monochromatischer Neutronen fiel nach einem Flugweg von  $137 \text{ cm}$  auf die Streuprobe. Zwischen Kollimator und Streuprobe war ein  $\text{BF}_3$ -Zählrohr als Monitor angebracht. Auf einem Kreisbogen mit einem Radius von  $200 \text{ cm}$ , in dessen Zentrum sich die Streuprobe befand, waren unter mehreren Winkeln Neutronendetektoren angeordnet. Bei unseren Experimenten war das Spektrometer so ausgerichtet, daß Streuwinkel zwischen  $0^{\circ}$  und  $90^{\circ}$  erfaßt werden konnten. Als Neutronendetektoren wurden  $\text{He}^3$ -Zählrohre eingesetzt ( $\text{He}^3$ -Druck 2 bzw. 4 at, Durchmesser 1 inch, Länge 6 bzw. 12 inch), die in Gruppen von 4 oder 5 mechanisch und elektrisch zu jeweils einer Detektorbank zusammengefaßt waren.

In der Streuprobe erfährt ein Teil der monochromatischen Neutronen Energie- und Richtungsänderungen. Die Streuwinkel sind durch die Positionen der Detektorbänke gegeben, in denen die Neutronen nachgewiesen werden. Je nach ihrer Ankunftszeit in den Detektorbänken, gerechnet vom Zeitpunkt eines Startsignals, werden die Neutronen in die Kanäle eines Flugzeitanalysators eingeordnet. Die Kanalnummer ist - bis auf eine unwesentliche additive Konstante - der Flugzeit proportional. Aus den Flugzeitunterschieden gegenüber den elastisch gestreuten Neutronen kann die Energieänderung berechnet werden. Die Startsignale zum Ansteuern des Vielkanalanalysators wurden von einer am Kristallchopper angebrachten Magnetnadel erzeugt, die in zwei um  $180^{\circ}$  versetzten Tonköpfen elektrische Impulse induzierte.

### 3.4. Elektronik

Die Abbildung 7 zeigt das Blockschaltbild der Elektronik. Der an einem Tonkopf abgegriffene Triggerimpuls wird verstärkt und geformt. Er startet eine elektronische Uhr. Damit beginnt ein Meßzyklus, in dessen Verlauf sequentiell Kanalnummern von 1 bis 1024 für eine konstante Zeit  $\Delta t$  ( $\Delta t$  in unserem Falle 4  $\mu\text{sec}$ ) anstehen. Erst wenn ein Neutron in einer Detektorbank einen Zählrohrimpuls auslöst und dieser über den Vorverstärker, den Hauptverstärker und den Integralkodierer auf einen der 64 Eingänge

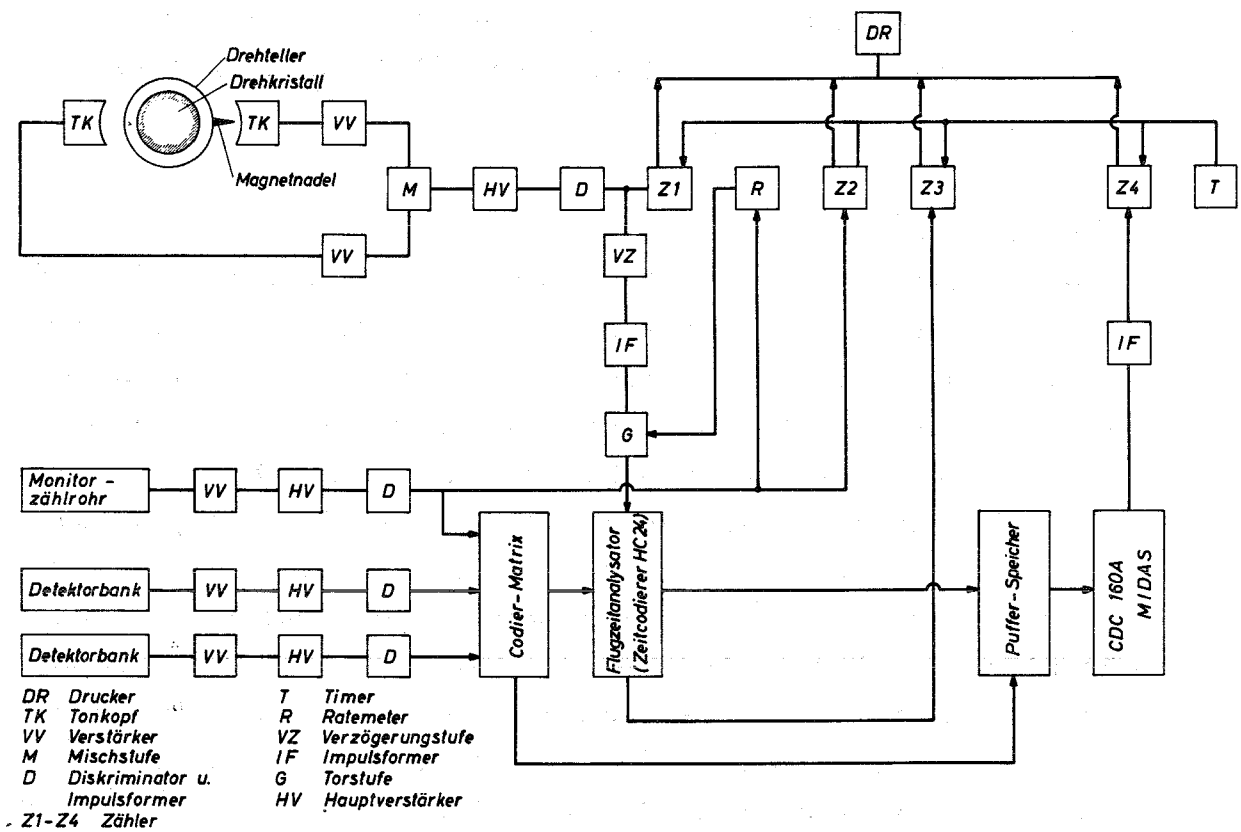


Abb. 7 Blockschaltbild der Elektronik des Drehkristallspektrometers

der Kodiermatrix gelang, wird ein Datenwort, das die Gesamtinformation des Ereignisses enthält (Experiment-, Detektor- und Kanalnummer), im Pufferspeicher zwischengespeichert. Das Datenwort wird von der zentralen Datenverarbeitungsanlage Midas (100) abgerufen und in einem Plattenspeicher aufsummiert. Nach Abschluß einer Messung können die jeweils aufgelaufenen Ergebnisse auf Magnetband, Lochstreifen oder auf ein Sichtgerät ausgegeben und einer Meßwertaufarbeitung zugeführt werden. In den Zählern Z1 bis Z4 wurden zur Überwachung des Meßablaufs die Anzahl der Triggerimpulse (Z1), die Monitorzählrate (Z2), die in den Flugzeitanalysator insgesamt eingespeisten Impulse (Z3) und die von der Midas-Anlage akzeptierten Impulse (Z4) registriert. Eine durch einen Zählratenmesser gesteuerte Torstufe G unterbrach die Messung bei einer Reduktion des Neutronenflusses unter 80 % seines Nominalwertes.

### 3.5 Regelkryostat

Die Methanprobe wurde bei Temperaturen zwischen  $4.3^{\circ}\text{K}$  und  $21^{\circ}\text{K}$  untersucht. Die Einstellung der niedrigen Probertemperaturen erfolgte mit einem He-Regelkryostaten, dessen schematischen Aufbau die Abbildung 8 zeigt. Seine Funktion wurde an anderer Stelle schon beschrieben (101), so daß hier eine kurze Erklärung genügt. Er arbeitet nach einem Prinzip, das von Swenson vorgeschlagen wurde (102). Sein Vorzug gegenüber anderen Systemen besteht darin, daß zur Regelung von Temperaturen  $T \geq 4.2^{\circ}\text{K}$  nicht nur die Verdampfungswärme von flüssigem He von  $20 \text{ cal/mol}$  ausgenutzt wird, sondern auch die Enthalpiedifferenz zwischen  $4.2^{\circ}\text{K}$  und der Regeltemperatur  $T$ . Sie beträgt  $5 \cdot (T - 4.2^{\circ}) \text{ cal/mol}$ .

Aus einem Vorratsgefäß, in dem sich flüssiges He befindet, wird über ein Ansaugrohr soviel kaltes He durch einen Wärmetauscher in der Meßküvette gesaugt, bis die Probertemperatur nur wenig um deren Sollwert schwankt. Die Dosierung



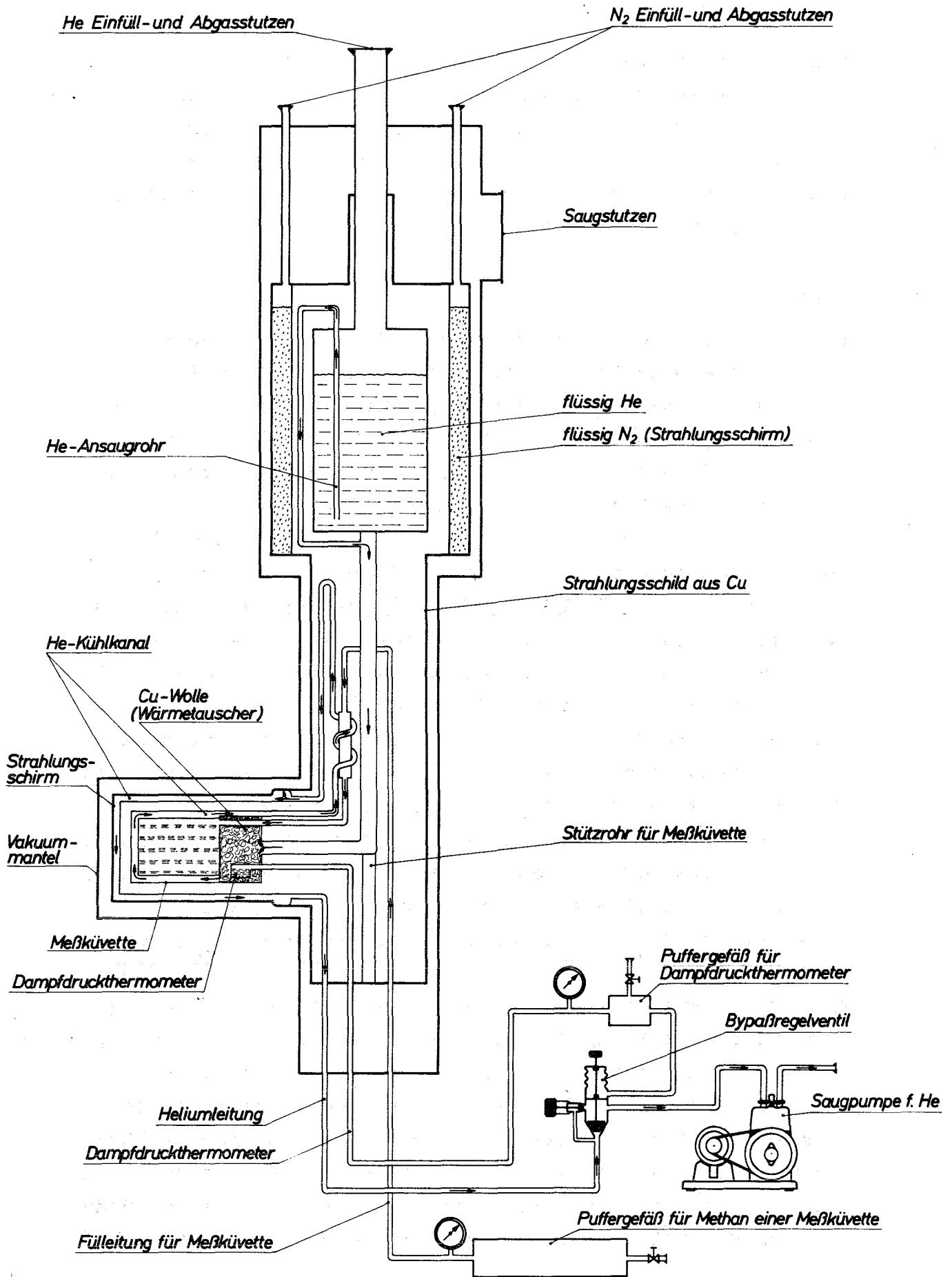


Abb. 8

Heliumkryostat - Schema

des He-Durchsatzes erfolgt über ein Regelventil (mechanisches Bypassventil), das von der Firma Leybold bezogen wurde. Es wurde von einem Dampfdruckthermometer angesteuert (s. 3.7.). Die nach Kühlung der Küvette verbliebene Restenthalpie wurde zur Kühlung eines Strahlenschirmes weiter ausgenutzt.

### 3.6. Meßküvette

Die Streuprobe wurde durch Kondensation von Methan aus einem Pufferbehälter in eine Meßküvette hergestellt (s. Abb. 8). Wegen des relativ großen Streuquerschnittes von Methan (nach (49) ca. 200 b/Molekül bei 5 meV und 20°K), wurde die Streuprobe als ebene Platte ausgebildet. Sie hatte eine Dicke von 0.5 mm und eine Fläche von 40 x 53 mm. Die Meßküvette bestand aus einem Kupferkörper, in dessen Bodenteil He einströmte. Der Hohlraum im Boden war mit Cu-Wolle gestopft, um den Wärmeaustausch zu verbessern. Das He durchströmte anschließend den Rahmenteil des Cu-Körpers der Meßküvette (s. Abb. 8 und Abb. 9). Dadurch wurde der Temperaturgradient in der Meßküvette verringert. In den Rahmen wurden zwei Fenster eingesetzt. Sie bestanden aus Liotal, einem Al-Cu-Verbundmaterial. Die Cu-Schicht wurde bis auf einen Randsteg ausgefräst. Dadurch blieb im Bereich des Neutronenstrahles nur Aluminium als Strukturmaterial, das im Vergleich zum Kupfer einen um den Faktor 7 kleineren makroskopischen Streuquerschnitt besitzt. Der Cu-Randsteg an den Fenstern ermöglichte eine raum- und materialsparende, unkomplizierte Lötverbindung mit dem Cu-Rahmen der Küvette. Sie ist weniger aufwendig als die an dieser Stelle sonst übliche Schraubverbindung, bei der sich zusätzlich noch Dichtungsprobleme bei sehr niedrigen Temperaturen ergeben. Die Aluminiumschicht der Fenster hatte eine Dicke von 1 mm. Durch ein Distanzstück wurden beide Fenster auf einen Abstand von 0.5 mm gehalten. Dadurch war die Targetdicke bestimmt. Die Meßküvette wurde so ausgerichtet, daß der Winkel zwischen monochromatischem

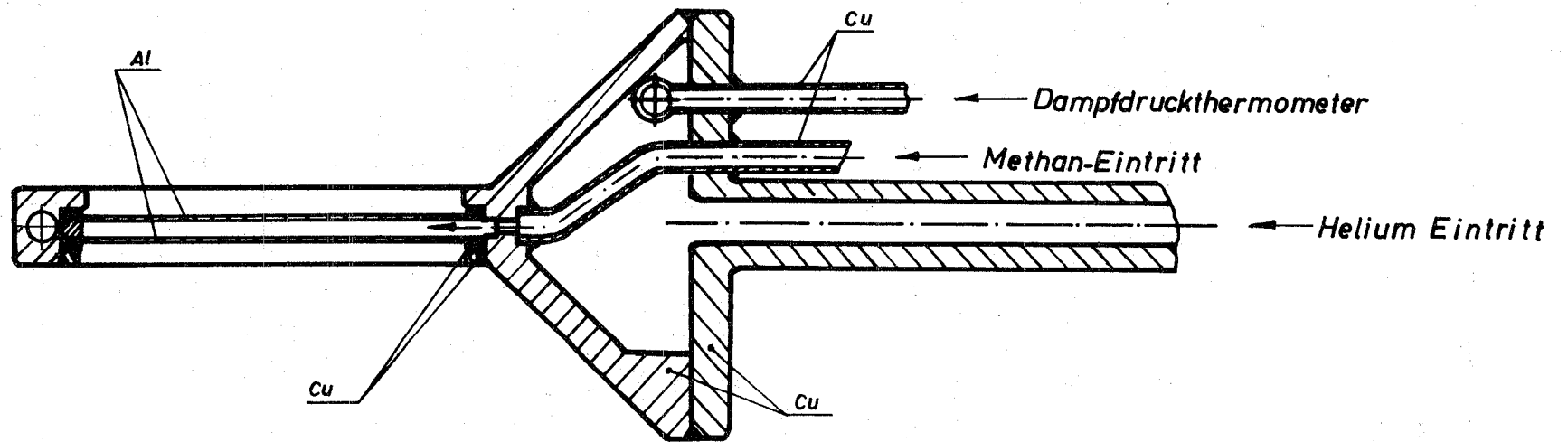
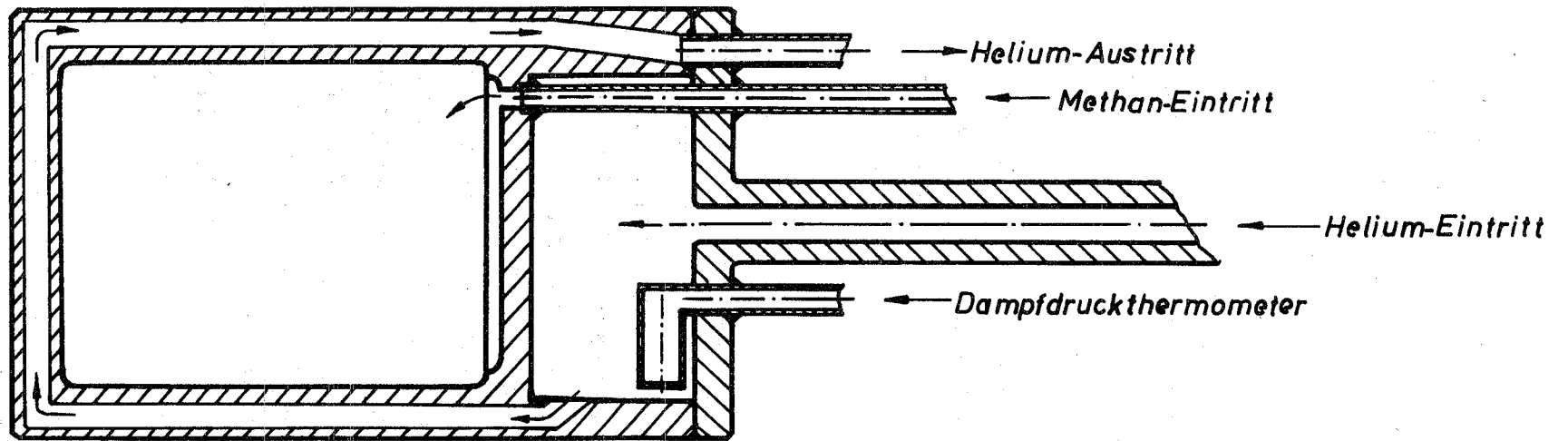


Abb. 9

Schematische Darstellung der Meßküvette

Neutronenstrahl und Küvettenachse  $60^\circ$  betrug. Mit dieser Küvettenorientierung ergibt sich die mittlere Streuwahrscheinlichkeit in der Methanprobe in erster Näherung.

$$w(\theta) = \frac{2d}{\sqrt{3}} \Sigma_s \quad (3-3)$$

Mit  $d = 0.05$  cm (Schichtdicke der Methanprobe), und  $\Sigma_s = 4$  cm $^{-1}$  (makroskopischer Streuquerschnitt von Methan bei  $20^\circ\text{K}$  und  $E_n = 5$  meV) erhält man für  $w(\theta) = 23$  %. Der entsprechende Wert für die Al-Fenster ist 3 %.

Alle Kupferteile der Meßküvette wurden mit 0.2 mm dickem Cd-Blech abgedeckt, um die Streuung an Kupfer, die zu einer Erhöhung des Untergrundes geführt hätte, möglichst niedrig zu halten.

### 3.7. Temperaturregelung

Die Proben­temperatur wurde mit einem Dampfdruckthermometer gemessen und geregelt, das in der Meßküvette eingebaut war (s. Abb. 8 und Abb. 9). Je nach Untersuchungstemperatur wurde das Dampfdruckthermometer mit Wasserstoff oder Helium gefüllt. Mit Wasserstoff können Temperaturen zwischen  $14^\circ$  und  $23^\circ\text{K}$ , mit Helium zwischen  $2.5^\circ$  und  $5^\circ\text{K}$  eingestellt werden (103). Durch den Bypass des Regelventils wurde ein konstanter He-Durchsatz von Hand so dosiert, daß sich im stationären Betrieb eine Temperatur dicht über der gewünschten einstellte. Die dann noch verbliebene geringe Differenz zur angestrebten Temperatur wurde über den He-Strom durch das dampfdruckgesteuerte Ventil, das je nach aktueller Proben­temperatur mehr oder weniger öffnete, im Zeitmittel auf Null reduziert. Die Regelgenauigkeit betrug bei  $20^\circ\text{K} \pm 0.05^\circ\text{K}$ , bei  $4.4^\circ\text{K} \pm 0.03^\circ\text{K}$ .

Um festzustellen, wie gut die Temperatur am Ort des Dampfdruckthermometers mit der Temperatur in der Streuprobe übereinstimmt, wurde die Küvette mit dem gleichen Gas wie das Dampfdruckthermometer gefüllt. Das Experiment wurde

mit Helium und Wasserstoff ausgeführt. Im warmen Zustand wurde das Küvettensystem (Küvette + Puffergefäß) dreimal mit unterschiedlichem Druck so beaufschlagt, daß die Küvette im kalten Zustand 1/3, 2/3 oder ganz gefüllt war. Durch diese Experimente sollte festgestellt werden, ob Temperaturunterschiede zwischen Streuprobe und Dampfdruckthermometer, falls sie überhaupt auftreten, vom Füllgrad abhängen. Bei den sechs Experimenten wurde im kalten Zustand im Küvetten- und Dampfdruckthermometersystem der gleiche Dampfdruck gemessen. Die Übereinstimmung war besser als 10 Torr (= Teilstrichabstand auf der Skala der Feder-  
vakuummeter) und lag damit unter den Abweichungen, die für die Regelgenauigkeit beobachtet wurden.

### 3.8. Auswertung der Flugzeitspektren

Die zunächst in der Midas-Anlage gespeicherten Daten wurden auf Lochstreifen ausgegeben und mit der IBM 360/65 ausgewertet. Der doppelt differentielle Streuquerschnitt beim Streuwinkel  $\Theta_k$  wurde aus den Kanalgehalten  $N_{ki}$  und  $No_{ki}$  der Proben- und Leermessung gewonnen

$$\left( \frac{\Delta^2 \sigma}{\Delta \Omega \Delta \tau} \right)_{ki} = \frac{(N_{ki} - Nw_k) - Z (No_{ki} - Now_k)}{\Delta \tau d \cdot N \cdot \phi \cdot F \cdot M \Delta \Omega_k \cdot f_{ki}} \quad (3-4)$$

Es bedeuten

- $Nw_k$  der "weiße", nicht zeitkorrelierte Untergrund in jedem Kanal der Probenmessung (Ursache z.B. Untergrunderhöhung durch Nachbarexperimente)
- $Now_k$  die gleiche Bedeutung wie  $Nw_k$ , jedoch für Leermessung
- Z Verhältnis der Anzahlen von Monitorimpulsen, die während der Proben- und Leermessung registriert wurden
- $\Delta \tau$  Breite eines Flugzeitkanals in  $\frac{\mu\text{sec}}{\text{m}}$
- d Schichtdicke der Streuprobe in cm

- N Anzahl der Wasserstoffkerne pro  $\text{cm}^3$  Probensubstanz  
F Probenoberfläche in  $\text{cm}^{-2}$   
M Anzahl der während der Probenmessung registrierten Monitorimpulse  
 $\Delta \Omega_k$  Raumwinkel, der von der unter dem Streuwinkel  $\theta_k$  aufgestellten Detektorbank erfaßt wird  
 $f_{ki}$  flugzeitabhängige Neutronennachweiswahrscheinlichkeit der k-ten Detektorbank bezogen auf die Raumwinkeleinheit  
 $\bar{\sigma}$  mittlere Anzahl von Neutronen, die pro Monitorimpuls auf  $1 \text{ cm}^2$  der Probenoberfläche auftreffen.

Die Bestückung der Detektorbänke mit Zählrohren war nicht einheitlich. Um die Flugzeitspektren, die unter verschiedenen Winkeln  $\theta_k$  aufgenommen wurden, miteinander vergleichen zu können, mußten daher die Unterschiede in den Empfindlichkeiten  $f_{ki}$  berücksichtigt werden. Für die Berechnung der Absolutwerte des doppelt differentiellen Streuquerschnittes werden nach Gl. (3-4) neben  $f_{ki}$  weitere Größen benötigt, insbesondere die Zahl der Neutronen, die während der Messung auf die Probe auftrafen:

$$n = \bar{\sigma} \cdot F \cdot M \quad (3-5)$$

$n \cdot f_{ki} / M$  wurde aus einer Flußkarten- und einer Vanadiumstreumessung bestimmt. Die Methode wurde in (104) ausführlich beschrieben. Wir sind ähnlich vorgegangen.

Die Flußkartenmessung erfolgte mit einem  $\text{BF}_3$ -Zählrohr (Reuter - Stockes, Typ RSN-137A). Mit ihm wurde die Anzahl der auf die Probe auftreffenden Neutronen bezogen auf einen Monitorimpuls bestimmt. Die Empfindlichkeit des Zählrohres für Neutronen der Einschußenergie 5 meV wurde als bekannt vorausgesetzt:

$$f = \frac{\pi}{4} \cdot s \left\{ 1 - \frac{4}{3} \pi^{-1} \cdot s + \frac{1}{8} s^2 \right\} \quad (3-6)$$

$$s = \Sigma_a \cdot D$$

$\Sigma_a$  = totaler Absorptionsquerschnitt des Zählrohrgases

$D$  = Zählrohrdurchmesser.

Die Näherungsformel (3-6) wurde in (105) abgeleitet.

Die flugzeitabhängige Empfindlichkeit der Detektorbänke wurde durch den Ansatz:

$$f_{ki} = C_{1k} (1 - e^{-C_{2k} T_i}) \quad (3-7)$$

beschrieben.

$T_i$  = reziproke Geschwindigkeit der im  $i$ -ten Flugzeitkanal nachgewiesenen Neutronen.

Der Parameter  $C_{2k}$  wurde aus Transmissionsmessungen berechnet, die an den Zählrohren der  $k$ -ten Detektorbank vorgenommen wurden. Der Einfluß der Zählrohrhülle auf  $C_{2k}$  wurde abgeschätzt.

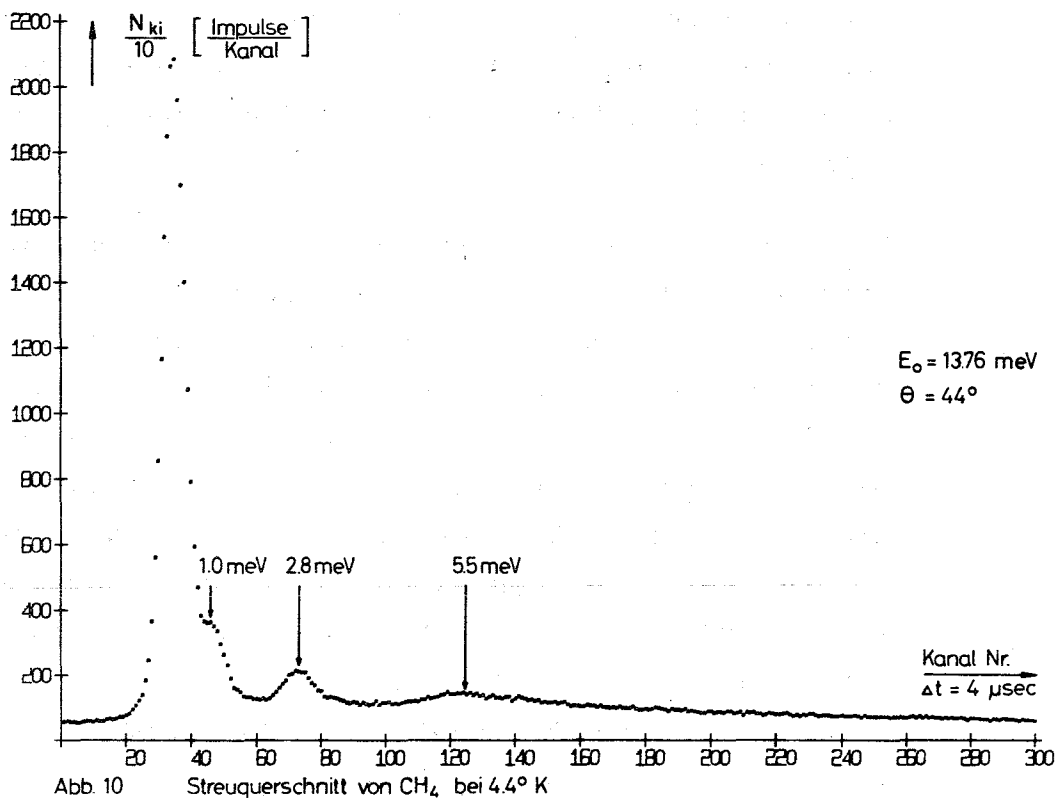
$C_{1k}$  wurde aus einer Vanadiumstreuung gewonnen. Die Streuprobe wurde durch ein Va-Blech ersetzt. Bis auf die Dicke  $d_{Va}$  ( $d_{Va} = 2$  mm) hatte es die gleichen Abmessungen wie die Streuprobe. Das Vanadium spielte die Rolle eines "Normstreuers". Da es fast nur inkohärent streut, und sein Streuquerschnitt und dessen Winkelabhängigkeit gut bekannt sind, kann der Anteil der auf die Probe treffenden Neutronen, der unter dem Winkel  $\theta_k$  in das Raumwinkelelement  $\Omega_k$  gestreut wird, berechnet werden. Die erwartete Winkelabhängigkeit der berechneten Streuintensität wurde verglichen mit der Winkelabhängigkeit der gemessenen Impulszahlen in den elastischen Linien.

Durch das Verhältnis der gemessenen und berechneten Intensitäten ist die Detektorempfindlichkeit  $f_{ko}$  für die Einfallenergie der Neutronen gegeben, so daß die Konstante  $C_{1k}$  in (3-7) berechnet werden kann.

#### 4. Meßergebnisse und Diskussion

##### 4.1. Streuexperimente, Flugzeitspektren

Es wurde mit zwei Methanstreuproben experimentiert, die sich im Sauerstoffgehalt unterschieden. Die erste enthielt 7 ppm  $O_2$  (Sauerstoffverunreinigung des gelieferten\* Methans), die zweite bestand aus einem  $CH_4-O_2$ -Gemisch mit 1.04 Mol %  $O_2$ . Der beigemischte Sauerstoff sollte die Funktion eines Katalysators übernehmen, der die Konversion im Methan in Gang bringt. Auf diesen Punkt werden wir in 4.3. ausführlich eingehen.



---

\* Firma Edelgas GmbH, Düsseldorf



In einigen Vorversuchen wurde eine Methanprobe (7 ppm  $O_2$ ) bei den Temperaturen  $4.4^\circ K$  und  $19^\circ K$  mit Neutronen der Energie 13.7 meV untersucht. Neben den diskreten Energieübergängen bei ca. 3 und 5.5 meV, über die bereits Harker und Brugger (59) in einer älteren Arbeit berichteten, wurde ein weiterer Übergang mit  $E = 1$  meV entdeckt (s. Abb. 10). Nachdem durch Verlängerung einer der Flugstrecken des Spektrometers von 200 auf 428 cm die Auflösung verbessert wurde, gelang es, diesen Peak von der elastischen Linie vollständig zu trennen (vgl. Abb. 11a mit Abb. 11b). Der zu der Linie gehörende Energieübertrag von ca. 1 meV liegt zwar in der Nähe des 0 - 1 Rotationsüberganges ( $E_{0-1} = 1,3 \text{ meV}$ ), er ist jedoch deutlich kleiner als dieser. Die Differenz ist größer als der Fehler in der Energiebestimmung.

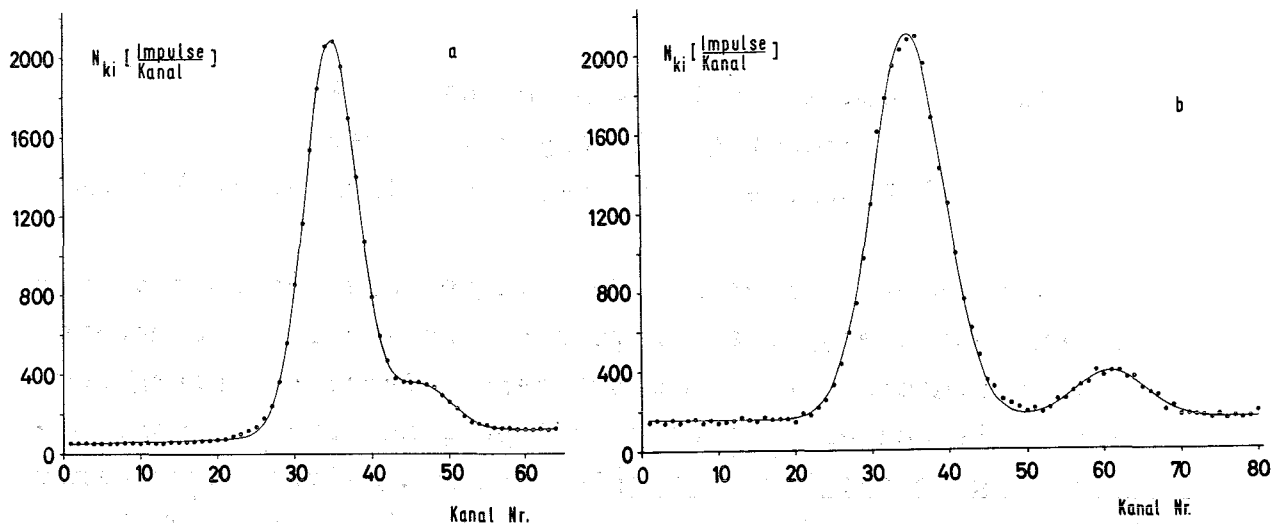


Abb. 11 Streuquerschnitt von  $CH_4$  bei  $4.4^\circ K$ , Neutroneneinschussenergie 13.7 meV  
a) Flugstrecke 200 cm    b) Flugstrecke 428 cm  
(ausgezogene Kurve: Ergebnis eines least-square-fits)

Zwei weitere Besonderheiten fielen auf: Im Flugzeitspektrum wurde links von der elastischen Linie, d.h. auf der Energiegewinnseite, auch bei guter Auflösung kein Peak entdeckt, der der Abregung des 1 meV Energieniveaus im Methansystem entsprochen hätte (s. Abb. 11b), außerdem wurde das Energieniveau mit  $\Delta E \sim 1$  meV nicht mehr beobachtet, sobald die Methanprobe auf  $19^\circ\text{K}$  erwärmt wurde (s. Abb. 12a und 12b).

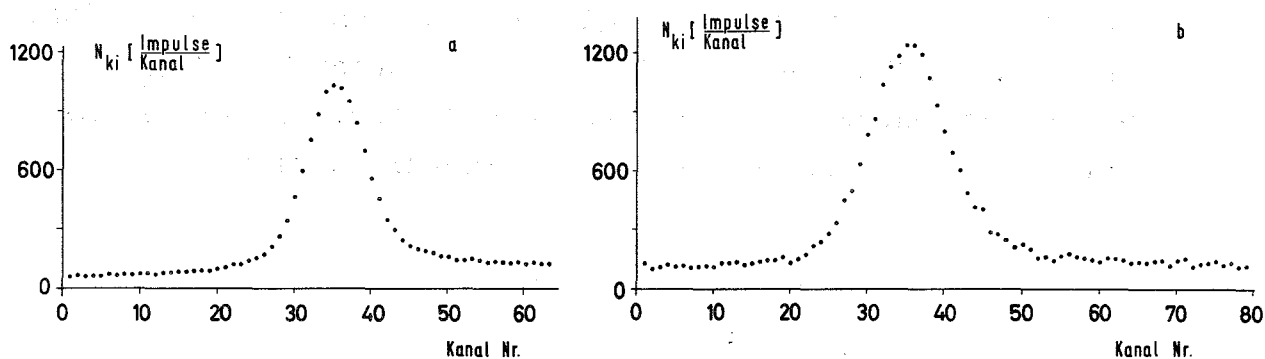


Abb. 12 Streuquerschnitt von  $\text{CH}_4$  bei  $19^\circ\text{K}$   
Neutroneneinschußenergie 13.7 meV  
a) Flugstrecke 200 cm, b) Flugstrecke 428 cm

Die Experimente wurden mit dem Flugzeitspektrometer an der kalten Neutronenquelle fortgesetzt, weil dort eine höhere Neutronenintensität, ein günstigeres Signal-zu-Untergrundverhältnis und eine bessere Auflösung zu erwarten war. Die Abbildung 13 zeigt als Beispiel das Flugzeitspektrum einer Streuprobe, die durch Kondensation der "sauberen" Methansorte (7 ppm  $\text{O}_2$ -Verunreinigung) in der Meßküvette hergestellt worden war. Die Probe wurde auf einer Temperatur von  $4.4^\circ\text{K}$  gehalten, der Streuwinkel betrug  $60^\circ$ . Die rohen, unkorrigierten Kanalinhalt ( $N_{ki}$  in Gleichung 3-4) wurden über der Kanalnummer für zwei verschiedene Ordinatenmaßstäbe aufgetragen, außerdem wurden die experimentellen Punkte linear miteinander verbunden, um die Spektrumsstruktur in der Nachbarschaft des elastischen Peaks deutlicher sichtbar zu machen.

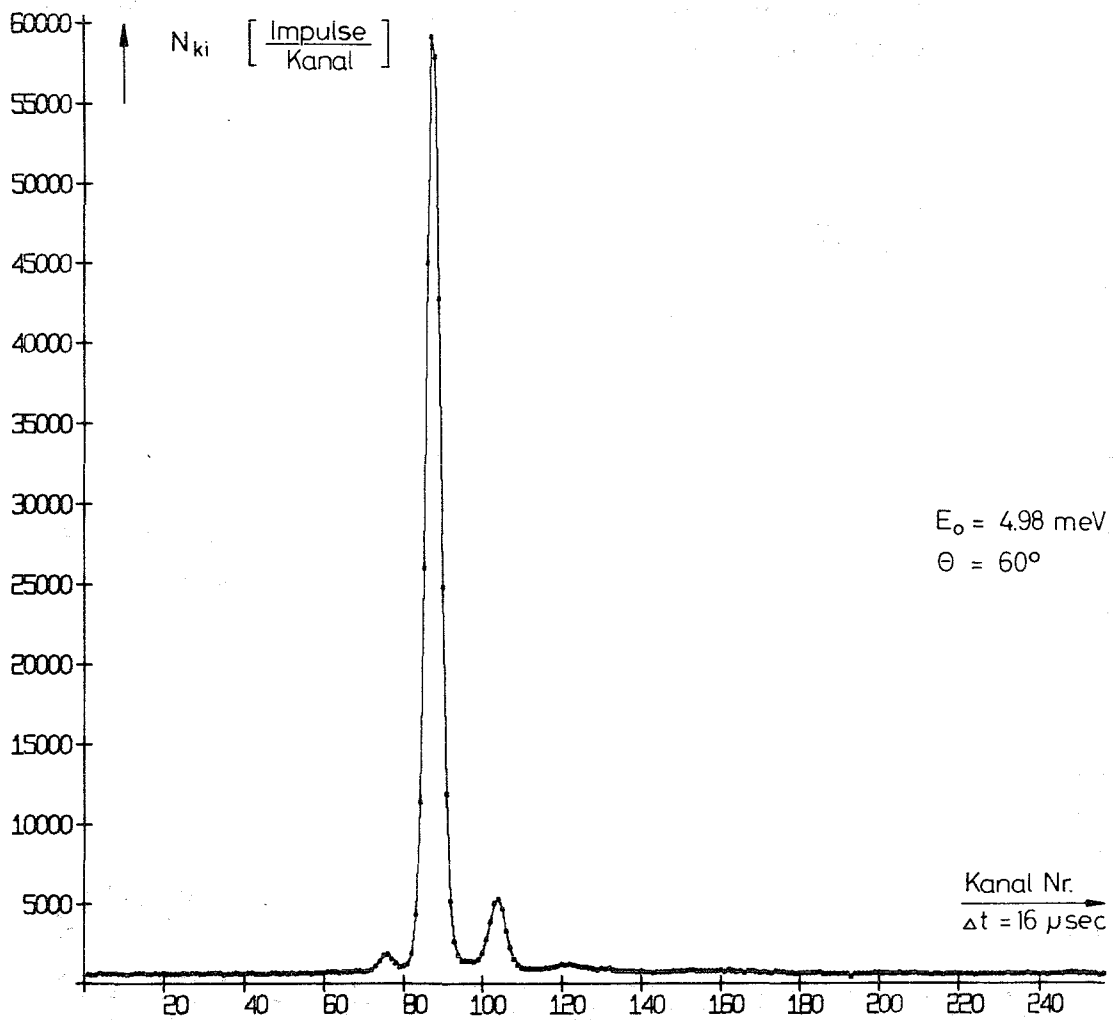
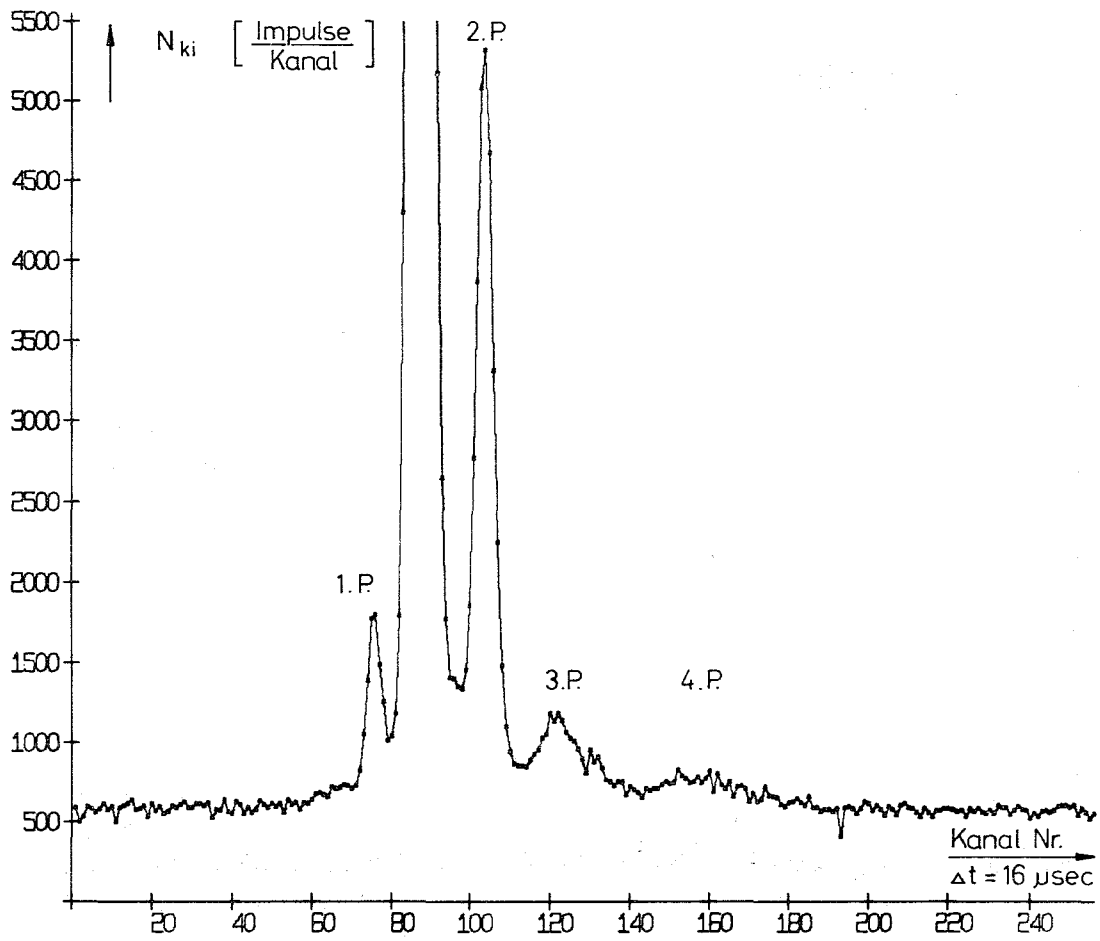


Abb. 13 Streuquerschnitt von  $\text{CH}_4$  bei  $4.4^\circ \text{K}$

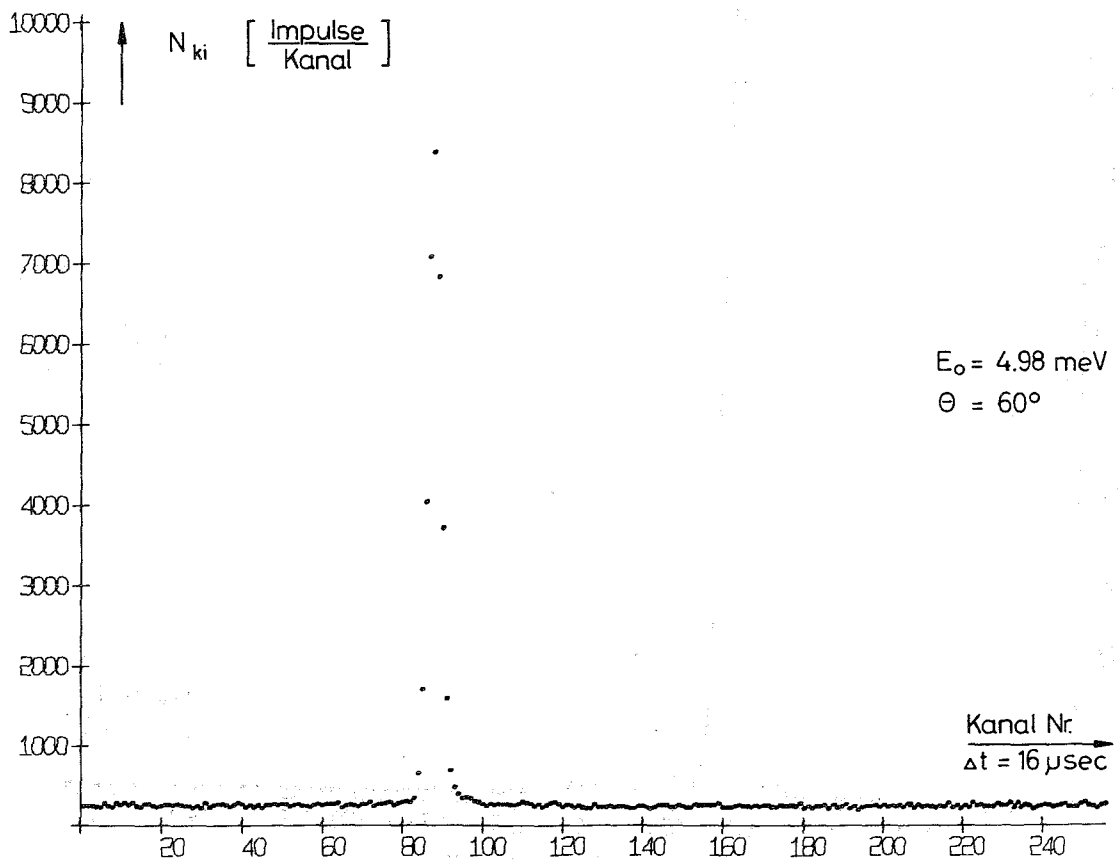
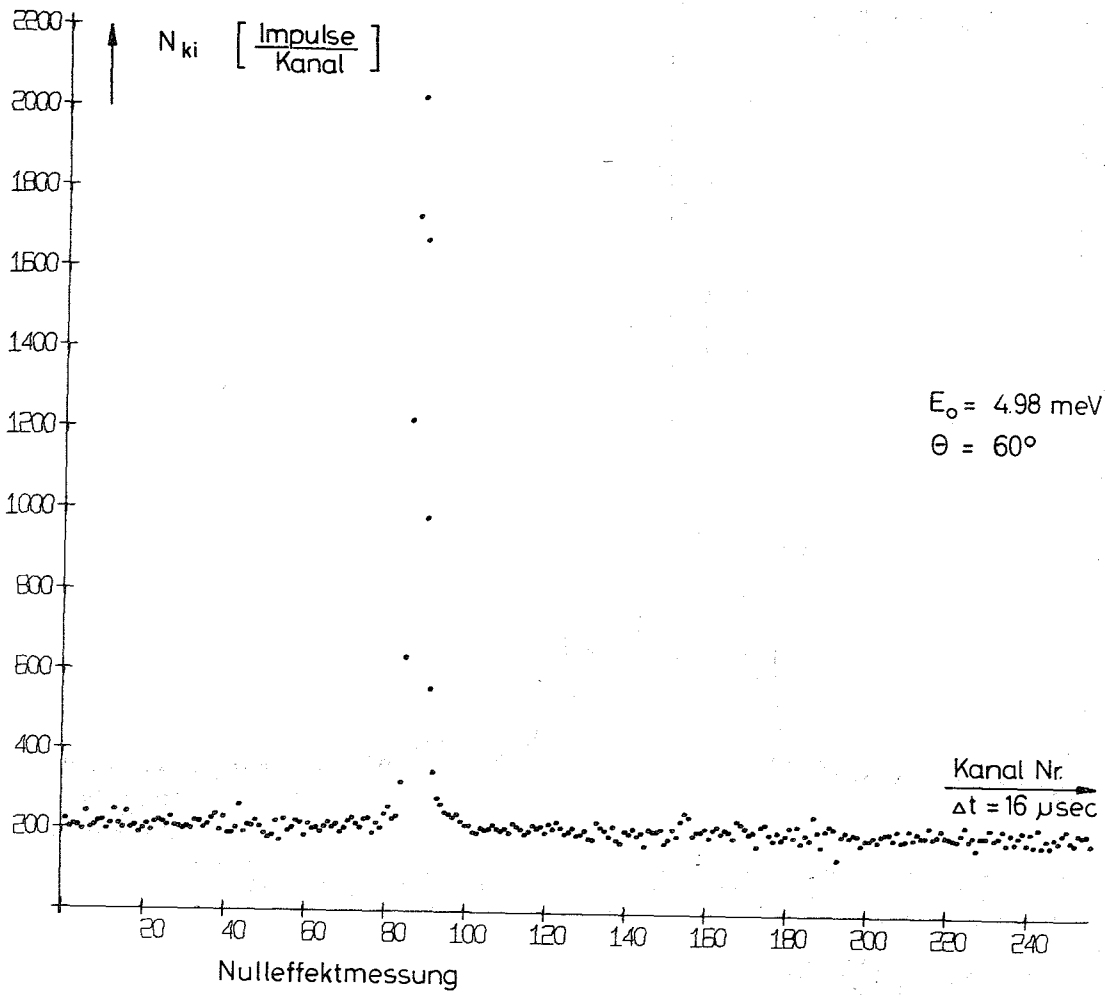


Abb. 14 Vanadiumstreuung

In der Abbildung 14 sind die Flugzeitspektren der Null-effekt- und der Vanadiumstreuung für den gleichen Streuwinkel wie in der Abbildung 13 dargestellt. Mit dem in 3.8. beschriebenen Formalismus wurden aus den 3 Informationen: Flugzeitspektren der mit Methan gefüllten, der leeren Küvette und der Vanadiumstreuprobe, die doppelt differentiellen Streuquerschnitte berechnet.

Einige wichtige Ergebnisse der Messungen können schon den unkorrigierten Flugzeitspektren entnommen werden (s. Abb. 13): ist die Ausgangsenergie  $E_0$  der Neutronen relativ niedrig (4.98 meV), so werden neben der elastischen Linie vier Peaks beobachtet, denen folgende Energieüberträge  $\Delta E = E_0 - E_n$  zuzuordnen sind:

Tabelle 2

Peak Nr.	$E_n$ [meV]	$\Delta E = E_0 - E_n$ [meV]
1	6.06	-1.06
2	3.94	1.06
3	3.2	1.8
4	2.2	2.8

Die Peaks 2 und 4 kennen wir bereits von den Vorversuchen her, die Peaks 1 und 3 wurden dagegen bei diesem Experiment zum ersten Male beobachtet. Wir werden in den folgenden Abschnitten zeigen, daß die vier Peaks auf Rotationsübergänge zurückzuführen sind, die im Verlauf des Stoßes von Neutron und Methanmolekül in diesem induziert werden.

Bei den Peaks 1 und 2 tritt der gleiche Energieübertrag auf. Der Peak 2 wird daher der Anregung desselben Energieniveaus zuzuschreiben sein, das im Falle des Peaks 1 abgeregt wird. Die Unterschiede in der Peakhöhe sind dann eine Folge der unterschiedlichen thermischen Besetzung der beiden Energieniveaus.

Nach Yamamoto (72-75) stellt sich in der  $\gamma$ -Phase des Methans aufgrund der Oktupol-Oktupol-Wechselwirkung der  $\text{CH}_4$ -Moleküle eine solche Orientierungsordnung ein, daß nur noch behinderte Rotationen zu erwarten sind. Das erste Rotationsniveau  $J = 1$  des behinderten Rotators wird bei einer kleineren Energie erwartet ( $E_1 = 0.84 \text{ meV}$ ) als das entsprechende Niveau des freien Rotators ( $E_1 = 1.3 \text{ meV}$ ). Es liegt daher nahe anzunehmen, daß der Peak 1 auf den Übergang vom Rotationszustand  $J = 1$  in den Zustand  $J = 0$ , der Peak 2 der Anregung des Zustandes  $J = 1$  aus dem Zustand  $J = 0$  zuzuschreiben ist.

Die Peaks 3 und 4 könnten dann ebenfalls als Übergänge zwischen diskreten Niveaus (1 - 2 und 0 - 2) des behinderten Rotators erklärt werden.

Die hier skizzierte Arbeitshypothese ist nach verschiedenen Richtungen überprüfbar. Sie wird in den beiden folgenden Abschnitten ausführlich diskutiert.

#### 4.2. Differentielle Wirkungsquerschnitte für die Neutronenstreuung an freien Rotatoren

Wir wollen die experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Erwartungen für den Wirkungsquerschnitt eines sphärischen Rotators vergleichen. Die grundlegenden Arbeiten zur Beschreibung der Streuung langsamer Neutronen an Molekülen stammen von Zemach und Glauber (107). Sie wurden von Griffing (109) auf Methan übertragen. Nach einigen vereinfachenden Annahmen (Gesamtkernspin der Moleküle sei 0, Schwingungs- und Rotationsmoden seien separierbar) erhielt Griffing für den doppelt differentiellen Streuquerschnitt eines sphärischen Rotators mit Tetraederstruktur bezogen auf ein Molekül

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \epsilon} = \sigma_{pp} + \sigma_{cc} + \sigma_{pp'} + \sigma_{pc} \quad (4-1)$$

Die ersten beiden Summanden liefern die Eigenbeiträge der peripheren Atome und des Zentralatoms, die zwei letzten Summanden geben die Interferenzbeiträge zweier peripherer Atome und des Zentralatoms mit einem peripheren Atom.

Die Wirkungsquerschnitte  $\sigma_{cc}$  und  $\sigma_{pc}$  hängen nicht explizit von der Besetzung der Rotationsniveaus vor dem Stoß ab. Es sind:

$$\sigma_{cc} = a_{cc} A(\kappa, T) C(\kappa, T) e^{-\kappa^2 \gamma_{cc}} \quad (4-2)$$

$$\sigma_{pc} = 16 a_{pc} A(\kappa, T) C(\kappa, T) e^{\kappa^2 \gamma_{pc}} \quad (4-3)$$

Die Wirkungsquerschnitte  $\sigma_{pp}$  und  $\sigma_{pp'}$  werden dagegen bestimmt von der aktuellen thermischen Besetzung der Rotationsniveaus:

$$\sigma_{pp} = 4 a_{pp} A(\kappa, T) e^{-\kappa^2 \gamma_{pp}} \sum_{j=0} B(T, j) \sum_{J=0} D(\kappa, T, j, J) \sum_{n=|j-J|}^{j+J} j_n^2(\kappa b_p) \quad (4-4)$$

und

$$\sigma_{pp'} = 24 a_{pp'} A(\kappa, T) e^{-\kappa^2 \gamma_{pp'}} \sum_{j=0} B(T, j) \sum_{J=0} D(\kappa, T, j, J) \sum_{n=|j+J|} P_n(x) j_n^2(\kappa b_p) \quad (4-5)$$

Die Bedeutung der Funktionen, Variablen, Parameter, Faktoren und Indizes, die in den Gleichungen (4-1) bis (4-5) auftreten, wird im folgenden erläutert:

$$a_{vv'} = A_v A_{v'} + \delta_{vv'} C_v C_{v'} \quad (4-6)$$

$A_v$  und  $C_v$  sind die gebundenen kohärenten und inkohärenten Streulängen des  $v$ -ten Kerns im Molekül,

$$A(\kappa, T) = \frac{1}{\hbar \kappa} \sqrt{\frac{k}{k_0} \frac{M}{2\pi T}} \quad (4-7)$$

$\kappa$  ist der Betrag der Differenz der Wellenzahlen  $k_0$  und  $k$  des Neutrons vor und nach dem Stoß,

$$\kappa = |\vec{k}_0 - \vec{k}|$$

$k$  und  $k_0$  sind die Beträge der Wellenzahlen,

$M$  ist die Molekülmasse,  $T$  die Temperatur des Streusystems,  $j$  und  $J$  sind die Laufindizes für die Rotationsquantenzahlen der Anfangs- und Endzustände über die zu summieren ist,

$\gamma_{v'}$  sind die Nullpunktsschwingungskonstanten,

$B(T, j)$  ist die Besetzungswahrscheinlichkeit des  $j$ -ten Niveaus eines sphärischen Rotators,

$$B(T, j) = \frac{(2j+1)^2 e^{-j(j+1)\hbar^2/2k_B T I}}{Z} \quad (4-8)$$

$Z$  ist die Zustandssumme,  $I$  das Trägheitsmoment des sphärischen Rotators und  $k_B$  ist die Boltzmannkonstante,

$j_n(\kappa b_p)$  sind die sphärischen Besselfunktionen  $n$ -ter Ordnung,

$b_p$  ist der Abstand der peripheren Atome vom Molekülschwerpunkt,

$P_n(x)$  sind die Legendreschen Polynome  $n$ -ter Ordnung,

$x$  ist der Cosinus des Winkels unter dem zwei benachbarte periphere Atome vom Molekülschwerpunkt gesehen werden.

Weiter gilt:

$$C(\kappa, T) = e^{-\left(\epsilon + \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2M}\right) \frac{M}{2k_B T \hbar^2 \kappa^2}} \quad (4-9)$$

$$\epsilon = E_n - E_0 \quad (4-10)$$

$\epsilon$  ist der Energieübertrag auf das Neutron,  $E_0$  und  $E_n$  sind die Neutronenenergie vor und nach dem Stoß,



$$D(\kappa, T, j, J) = \frac{2J+1}{2j+1} e^{-\frac{(\epsilon + \alpha)^2 M}{2k_B T \hbar^2 \kappa^2}} \quad (4-11)$$

$$\alpha = \hbar^2 \left\{ \frac{\kappa^2}{2M} + \frac{1}{2I} [J(J+1) - j(j+1)] \right\} \quad (4-12)$$

Manchmal ist es zweckmäßiger den Wirkungsquerschnitt (Gl. (4-1)) als Funktion der Neutronenwellenlänge bzw. der reziproken Geschwindigkeit anzugeben. Die folgenden Beziehungen liefern die notwendigen Umrechnungen:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \lambda} = \frac{d\epsilon}{d\lambda} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \lambda} = -\frac{2E}{\lambda} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \epsilon} \quad (4-13)$$

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \tau} = \frac{d\epsilon}{d\tau} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \epsilon} = \frac{2E}{\tau} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \epsilon} \quad (4-14)$$

Für den Streuwinkel  $20^\circ$ , die Ausgangsenergie der Neutronen von 4.98 meV und eine Probertemperatur von  $4.4^\circ\text{K}$  wurde

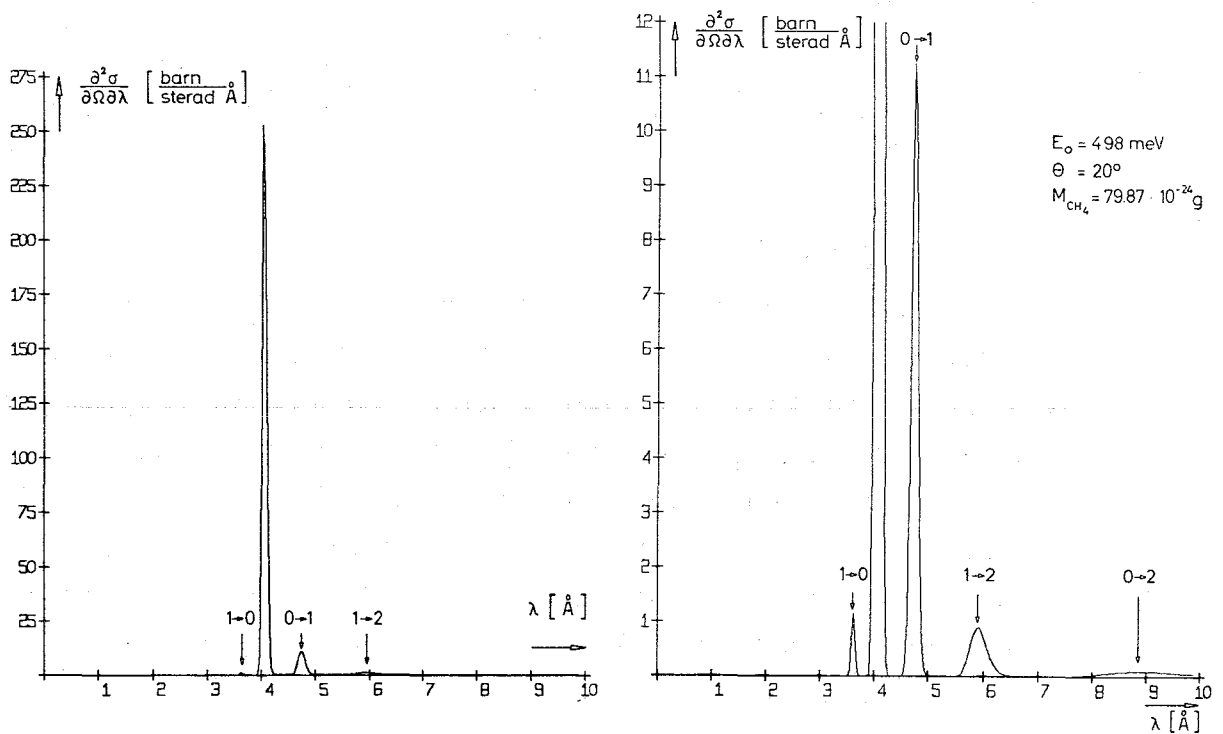


Abb. 15 Streuquerschnitt von  $\text{CH}_4$  bei  $4.4^\circ\text{K}$  (Rechnung wurde mit der 3fachen Molekülmasse von  $\text{CH}_4$  ausgeführt)

$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \lambda}$  nach Gleichung (4-1) unter Verwendung von (4-13) berechnet und in der Abbildung 15 dargestellt. Neben der elastischen Linie sieht man Maxima, die den Rotationsübergängen 1 - 0, 0 - 1, 1 - 2 und 0 - 2 entsprechen, den 0 - 2-Übergang allerdings erst, nachdem der Ordinatenmaßstab gestreckt wurde.

Unser Hauptinteresse ist auf die Untersuchung der Eigenschaften des 0 - 1-Rotationsüberganges gerichtet. Deshalb wurde der doppelt differentielle Streuquerschnitt für mehrere Streuwinkel unter der Annahme, daß  $E_{01} = 1.06$  meV sei, nach Gleichung (4-1) berechnet. Die theoretische  $\kappa$ -Abhängigkeit zeigt einen charakteristischen Verlauf: der 0 - 1 Rotationsquerschnitt nimmt mit wachsendem Streuwinkel bis zu einem Maximum, das etwa bei  $\kappa = 1.9 \text{ \AA}^{-1}$  erreicht wird, zu und fällt für größere  $\kappa$ -Werte wieder ab (s. Abb. 18). Dieser Verlauf wird im wesentlichen durch den Wirkungsquerschnittsbeitrag  $\sigma_{pp}$  bestimmt, in dem die sphärischen Besselfunktionen 1. Ordnung  $j_1^2(\kappa b_p)$  in Verbindung mit dem Faktor  $\frac{1}{\kappa}$  vorkommen:

$$\sigma_{pp_{0-1}} = 4 a_{pp} \cdot A(\kappa, I) \cdot e^{-\kappa^2 \gamma_{pp}} \cdot e^{-\left\{ \epsilon + \frac{(\kappa \hbar)^2}{2M} - \frac{\hbar^2}{I} \right\}^2} \cdot \frac{M}{2k_B T (h\kappa)^2} \cdot \frac{3}{Z} \cdot e^{-\frac{\hbar^2}{k_B T I}} \quad (4-15)$$

$$\cdot \frac{1}{\kappa} j_1^2(\kappa b_p)$$

Wir haben zu prüfen, ob die experimentell gefundenen Werte für den 0 - 1 Rotationsstreuquerschnitt (Peak Nr. 2 in Tabelle 2 und Abb. 13) über  $\kappa$  einen ähnlichen Verlauf zeigen, wie er von der Theorie für freie Rotationsübergänge vorausgesagt wird. Für einen schwach behinderten Rotator ist zwar keine quantitative Übereinstimmung zu erwarten, doch sollte die  $\kappa$ -Abhängigkeit des Rotationsstreuquerschnittes nicht wesentlich verschieden sein von der eines freien Rotators.

Die Abbildung 16 zeigt den  $\kappa$ - $\varepsilon$ -Bereich, der durch die Flugzeitanordnung an der kalten Quelle erfaßt werden kann (bezüglich  $\hbar\omega$  haben wir uns in der graphischen Darstellung auf -10 meV beschränkt, obwohl mit dem Spektrometer wesentlich größere Energieüberträge gemessen werden könnten).

Bereits für Streuwinkel zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$ , das entspricht gerade dem untersuchten Winkelbereich, durchläuft  $\kappa$  Werte zwischen  $0.1$  und  $2.1 \text{ \AA}^{-1}$  für den Energieübergang  $1.06 \text{ meV}$ .

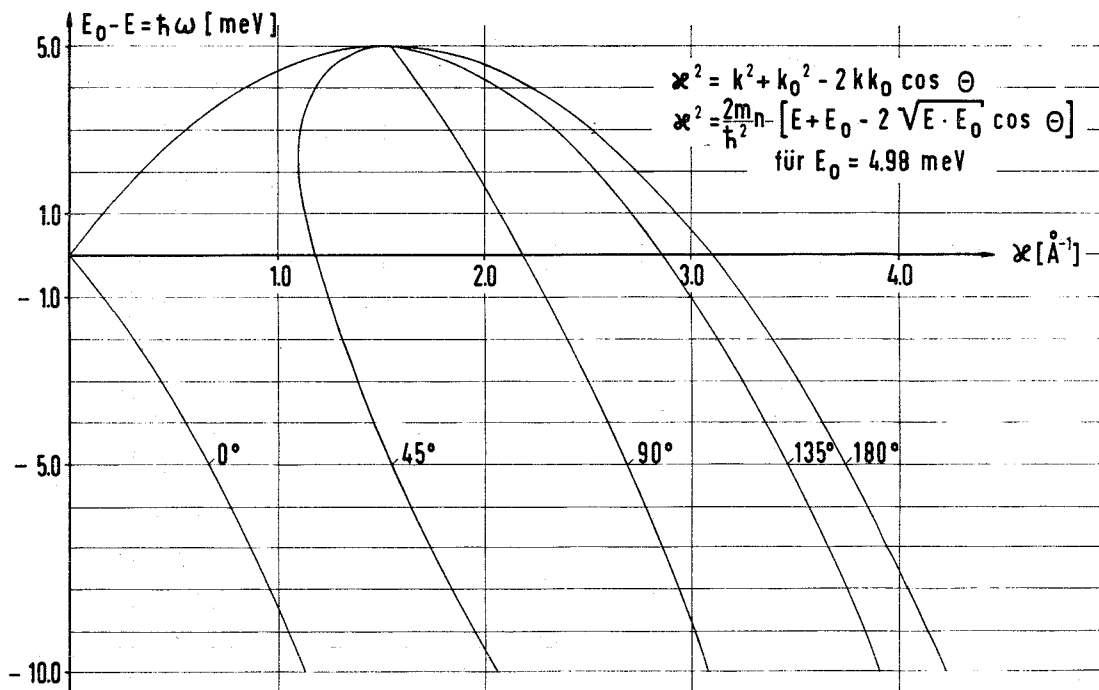


Abb. 16 Energie- und Impulsübertragungsbereich des Flugzeitspektrometers an der kalten Neutronenquelle

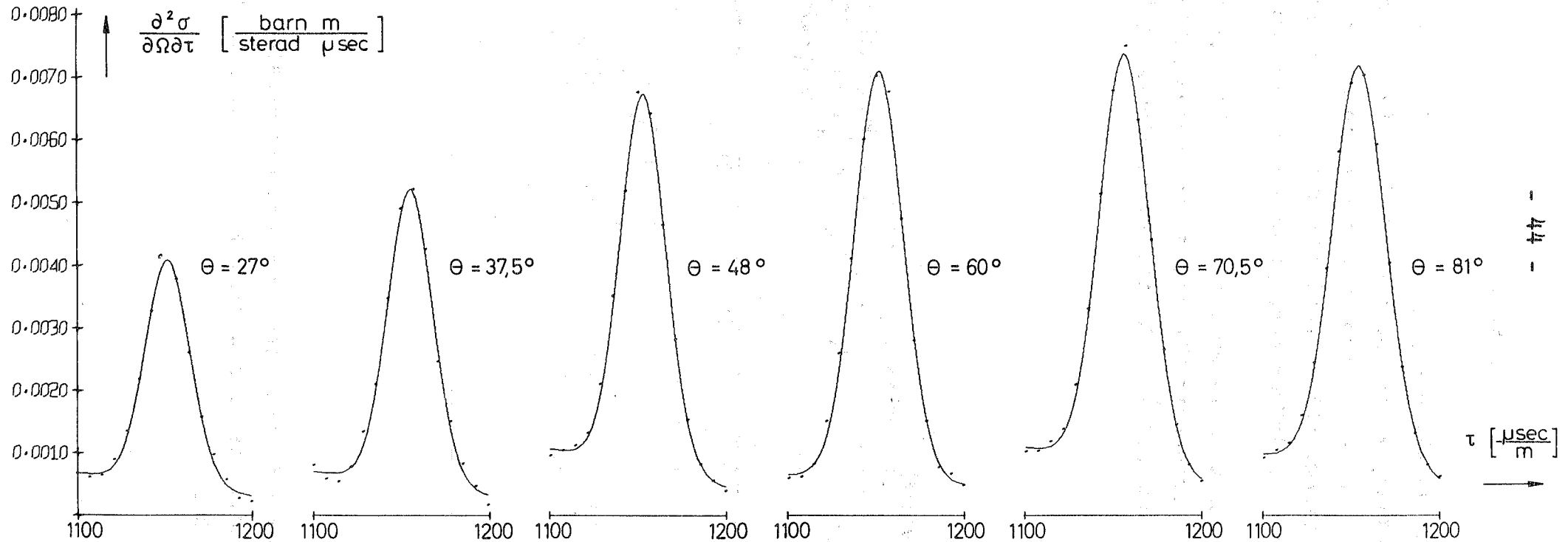


Abb. 17 Winkelabhängigkeit des 0→1 Rotationsstreuquerschnittes ( · experimentelle Werte, - Ergebnisse eines least-square-fits mit einer Gaußverteilung und einer Geraden als Näherungsfunktion )

In der Abbildung 17 wurde der 0 - 1 Rotationswirkungsquerschnitt für einige Streuwinkel dargestellt. Die  $\kappa$ -Abhängigkeit der Peakflächen entspricht im Prinzip den Erwartungen für einen Rotationsübergang. Die Flächen nehmen von kleinen Streuwinkeln kommend zu, erreichen für  $\theta = 70^\circ$  ihr Maximum und fallen anschließend ab. Für eine quantitative Auswertung der Peakhöhen mußten die Ausläufer des elastischen Peaks in den Bereich des Peaks 2 und der breite durch Luftstreuung und Streuung an den Strukturmaterialien des Strahlenschirms und der Vakuumpappe des Kryostaten verursachte Untergrund berücksichtigt werden. Dies geschah, indem der Peak 2 durch eine Gaußfunktion, der Untergrund durch eine Gerade angenähert und die Parameter der ersten Schätzung nach der Gaußschen Methode der kleinsten Fehlerquadrate iterativ verbessert wurden (120).

Die Abbildung 17 enthält neben den experimentellen Werten (Punkte) auch die Ergebnisse der Anpassung durch eine Gaußverteilung und eine Gerade (ausgezogene Linien).

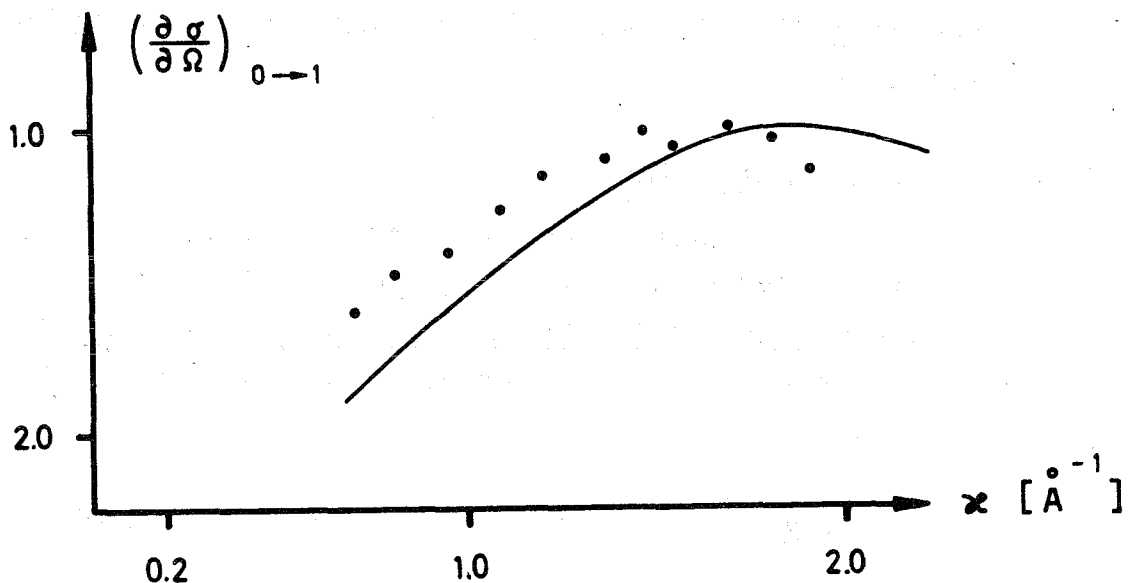


Abb. 18  $\kappa$ -Abhängigkeit des 0 - 1 Rotationsstreuquerschnittes ( - Griffingtheorie, · experimentelle Werte, Ordinate in willkürlichen Einheiten)

Die experimentellen 0 - 1-Rotationsquerschnitte, die sich durch Integration über die Gaußverteilungen ergaben, wurden in Abb. 18 eingetragen, nachdem sie bezüglich des Maximalwertes auf 1 normiert wurden. Die experimentellen Werte belegen einen Kurvenzug, der dem theoretisch erwarteten Verlauf sehr ähnlich ist. Ein deutlicher Unterschied besteht jedoch in der Lage des Maximums, das im Falle der experimentellen Werte schon bei kleineren Impulsüberträgen erreicht wird.

Der Versuch, den Peak Nr. 4 in gleicher Weise zu analysieren, führte wegen der ungenügenden Zählstatistik zu keinem Erfolg. Hier kann man jedoch auf Flugzeitspektren zurückgreifen, die Harker und Brugger von Methan der Temperatur 5°K aufgenommen haben (59). Wegen der schlechteren Auflösung ist dort das erste aufgelöste Maximum neben der elastischen Linie mit unserem Peak Nr. 4 identisch. Bereits Harker und Brugger fiel der Unterschied in der  $\kappa$ -Abhängigkeit dieses Nebenmaximums im Vergleich zu den anderen beobachteten Nebenmaxima bei 6, 9 und 12 meV auf, ohne daß sie ihn erklären konnten. Erst seine Deutung als Rotationsübergang (0 - 2) macht die beobachtete  $\kappa$ -Abhängigkeit verständlich.

#### 4.3. Konversion im Methan

Wegen der Kernspins der Wasserstoffatome gibt es drei verschiedene Methanmodifikationen. Je nachdem zu welchem Gesamtkernspin I die vier Protonenspins eines CH<sub>4</sub>-Moleküls kombinieren (I = 0, 1 oder 2), gehört es einer der Modifikationen



an.

Da die Protonen einen halbzahligen Spin besitzen, müssen sie der Fermistatistik genügen, die Gesamtwellenfunktion des Methanmoleküls muß gegenüber der Vertauschung zweier Protonen antisymmetrisch sein. Diese quantenmechanische Forderung führt auf Korrelationen zwischen dem Raum- und dem Spinteil der Wellenfunktion. Sie kommen z.B. im Falle des Wasserstoffmoleküls in den bekannten "Besetzungsverboten" zum Ausdruck: Moleküle des Ortho-Wasserstoffs (Gesamtkernspin 1) können nur die Rotationszustände mit ungerader, Moleküle des Para-Wasserstoffs (Gesamtkernspin 0) nur die Rotationszustände mit gerader Rotationsquantenzahl bevölkern.

Ähnliche Korrelationen zwischen der Rotationsquantenzahl  $J$  und dem Gesamtkernspin  $I$  existieren auch beim Methan. Für Methan hat Wilson (110) die Kombinationsmöglichkeiten zwischen den Rotationsquantenzahlen und dem Gesamtkernspin gruppentheoretisch ermittelt und die statistischen Gewichte der Rotationsniveaus angegeben. So kann z.B. der Zustand  $J = 0$  nur von Molekülen des Meta-Methans, der Zustand  $J = 1$  nur von Molekülen des Ortho-Methans und der Zustand  $J = 2$  von Molekülen der Modifikationen o- und p- $\text{CH}_4$  besetzt werden. Die Tabelle 3 gibt über die statistischen Gewichte der ersten 3 Rotationsniveaus Auskunft.

Tabelle 3

J	I = 0	I = 1	I = 2
	p - $\text{CH}_4$	o - $\text{CH}_4$	m - $\text{CH}_4$
0	-	-	5
1	-	9	-
2	10	15	-

Oberhalb  $300^\circ\text{K}$  treten die 3 Modifikationen in einem konstanten Mischungsverhältnis auf (15):

$$p : o : m = 2 : 9 : 5$$

Wird die Temperatur erniedrigt, so hängt das Mischungsverhältnis, das dann angetroffen wird, davon ab, ob und wie rasch im Methan Konversion stattfindet. Wird z.B. Konversion ausgeschlossen, dann werden bei  $4.4^{\circ}\text{K}$  die Moleküle der Metamodifikation den Rotationszustand  $J = 0$ , die der Paramodifikation den Zustand  $J = 2$  und nahezu alle Moleküle der Orthomodifikation den Zustand  $J = 1$  bevölkern. Das Verhältnis der Besetzungen der Zustände  $J = 0$  und  $J = 1$  wird durch das eingefrorene Mischungsverhältnis gegeben sein und  $5 : 9 = 0.56$  betragen.

Führte andererseits die Konversion bis zum thermischen Gleichgewicht, so ergäbe sich bei  $4.4^{\circ}\text{K}$  ein Besetzungsverhältnis der Rotationszustände 0 und 1 von 17.2, falls das erste Rotationsniveau, wie im Falle des frei rotierenden Methanmoleküls, 1.3 meV vom Grundzustand entfernt wäre.

Lange Zeit blieben Versuche, Konversion im Methan nachzuweisen, ohne Erfolg. Erst in den letzten Jahren wurden einige Arbeiten publiziert, in denen über Konversion im Methan, das mit Sauerstoff verunreinigt war, berichtet wurde (111, 112, 113, 12). Der paramagnetische Sauerstoff soll dabei als Katalysator wirken. Auch vom Wasserstoff ist bekannt, daß geringe Mengen Sauerstoff die Konversionsgeschwindigkeit erhöhen (115).

Wie oben gezeigt wurde, führt die Konversion im Methan zu einer dichteren Besetzung des Rotationszustandes  $J = 0$  auf Kosten der Zustände  $J = 1$  und  $J = 2$ . Daraus ergibt sich eine weitere interessante Möglichkeit, unsere Arbeitshypothese von der Rotationsnatur der Maxima, die im Flugzeitspektrum beobachtet wurden, zu erhärten. Wird das Methan mit Sauerstoff dotiert und das Flugzeitspektrum der Probe aufgenommen, so sollten die Rotationswirkungsquerschnitte, verglichen mit den Ergebnissen der Streumessung an sehr reinem Methan, für den 0 - 1- und den 0 - 2-Übergang erhöht, die für den 1 - 0- und 1 - 2-Übergang sollten erniedrigt werden. Um den Einfluß der



Konversion zu zeigen, wurde nach den Experimenten mit sehr reinem Methan ein weiteres Streuexperiment bei  $4.4^{\circ}\text{K}$  mit einer Methanprobe ausgeführt, der etwa 1 % Sauerstoff beigemischt wurde. In der Abbildung 19 wird für einen Streuwinkel verdeutlicht, welchen Einfluß die Konversion auf den Wirkungsquerschnittsverlauf nimmt:

1. der 0 - 1-Wirkungsquerschnitt (Peak Nr. 2) ist wegen der stärkeren Besetzung des Rotationsgrundzustandes  $J = 0$  größer geworden;
2. der 1 - 0-Wirkungsquerschnitt (Peak Nr. 1) ist wegen der geringeren Besetzung des Zustandes  $J = 1$  kleiner geworden;
3. auch die Intensität des dritten Peaks, der dem Übergang 1 - 2 entsprach, hat abgenommen;
4. der 0 - 2-Querschnitt (Peak Nr. 4) sollte mit höherer Intensität auftreten, wegen der geringen Zählrate, die in diesem Peak registriert wurde, liegt die Zunahme jedoch innerhalb des statistischen Fehlers.

Die Abbildung 20 zeigt die gleichen Verhältnisse für einen anderen Winkel. Die Abbildungen 19 und 20 sind repräsentativ, da für die übrigen Streuwinkel völlig analoge Ergebnisse erhalten wurden. Wir finden also die Erwartungen, die aus unserer Arbeitshypothese abgeleitet wurden, durch diese Experimente zusätzlich bestätigt. Die im Flugzeitpektrum beobachteten Maxima sind durch Übergänge zwischen zwei Niveaus des behinderten  $\text{CH}_4$ -Rotators zu erklären. Neben Wasserstoff ist damit Methan das zweite experimentell gesicherte Beispiel für das Auftreten diskreter Rotationsübergänge in einem Molekülkristall.

Die Rotationsbehinderung ist im Falle des Methans auf die Oktupol-Oktupol-Wechselwirkung zwischen den nächsten

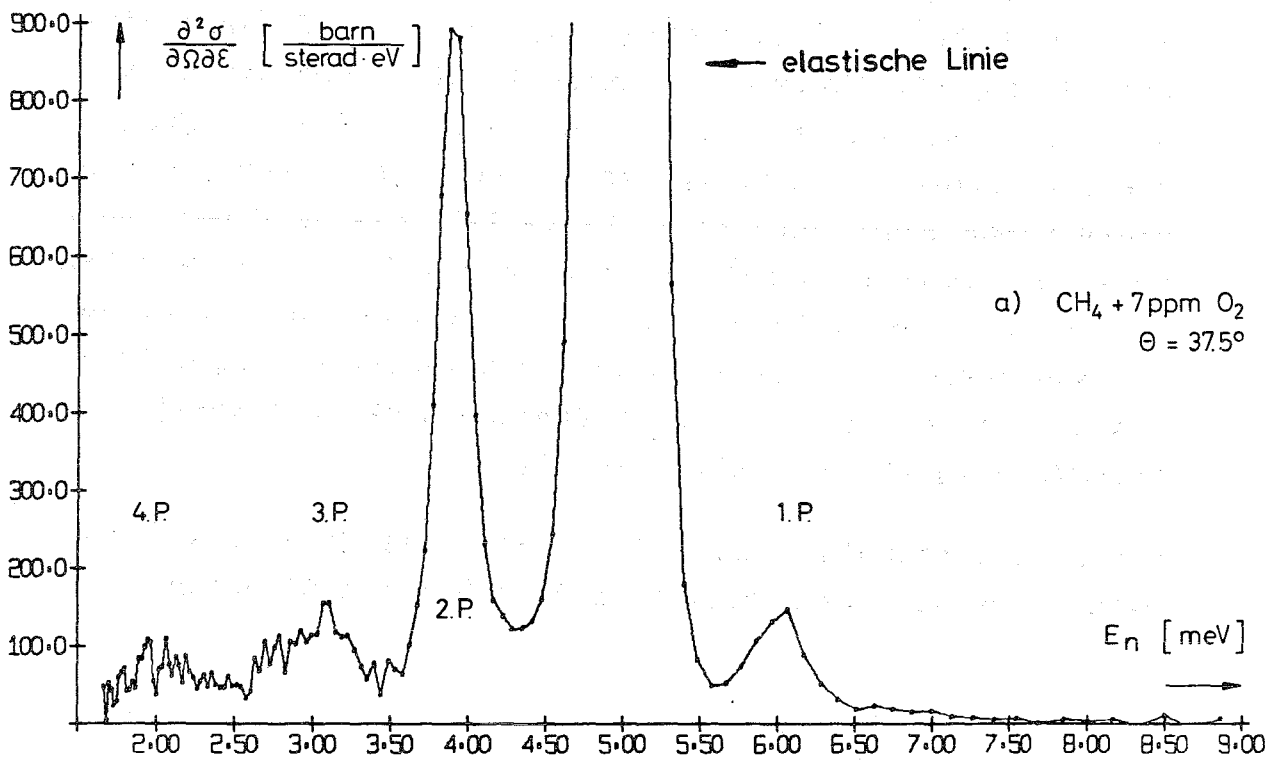
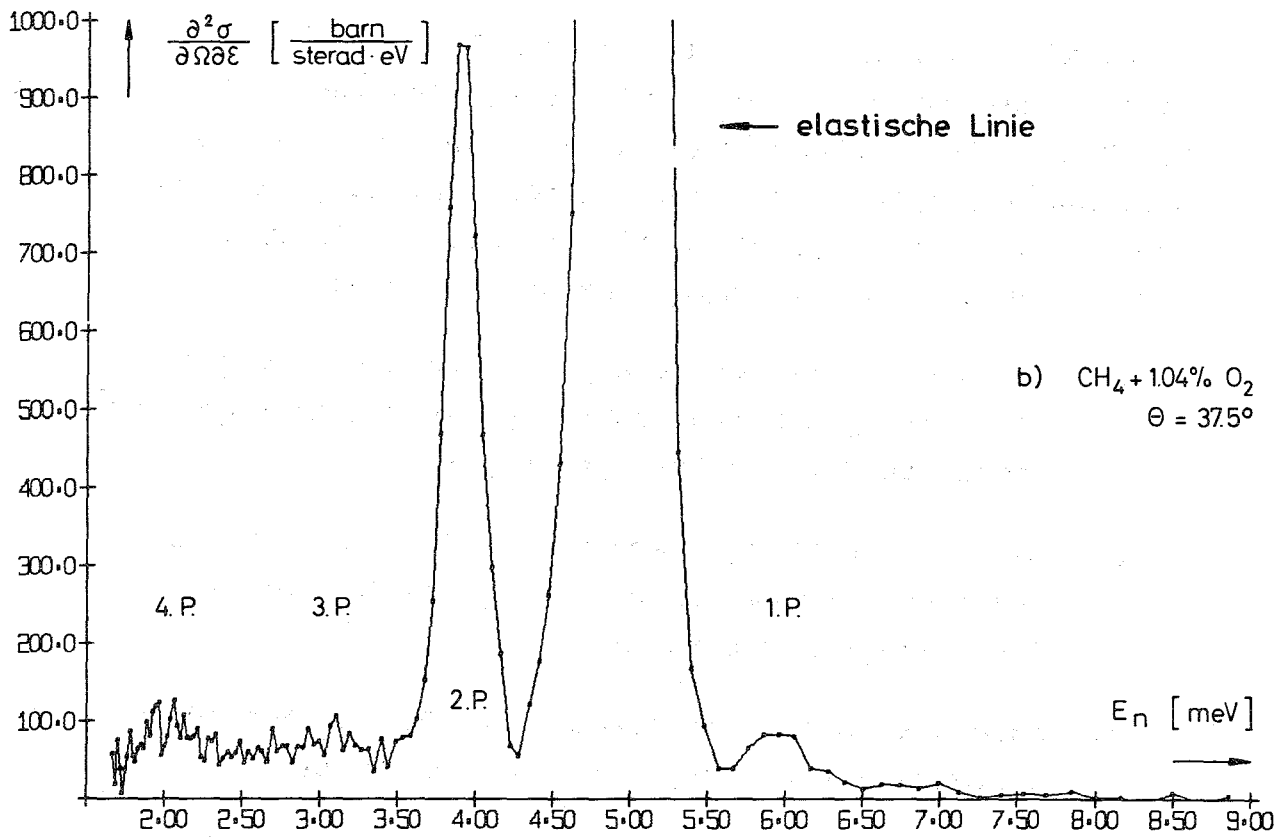


Abb. 19 Streuquerschnitt von  $\text{CH}_4$  bei  $4.4^\circ \text{K}$

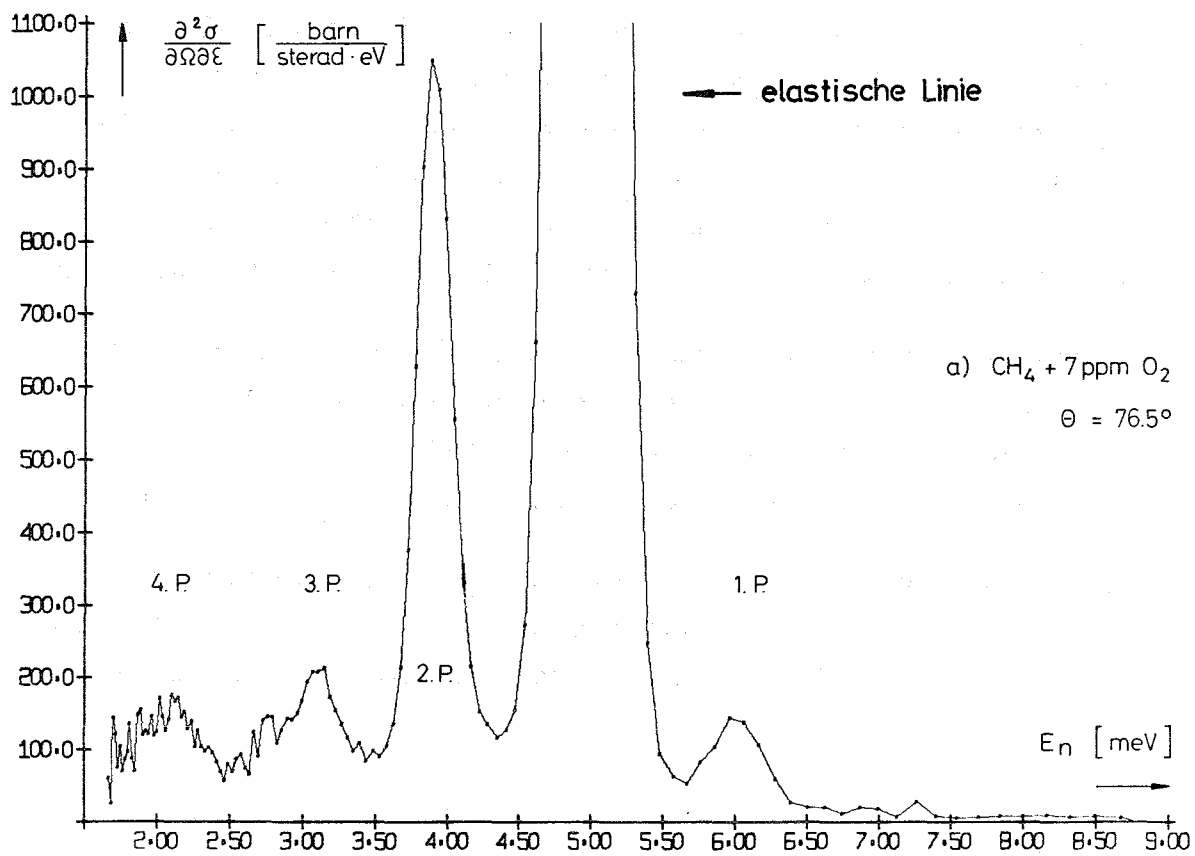
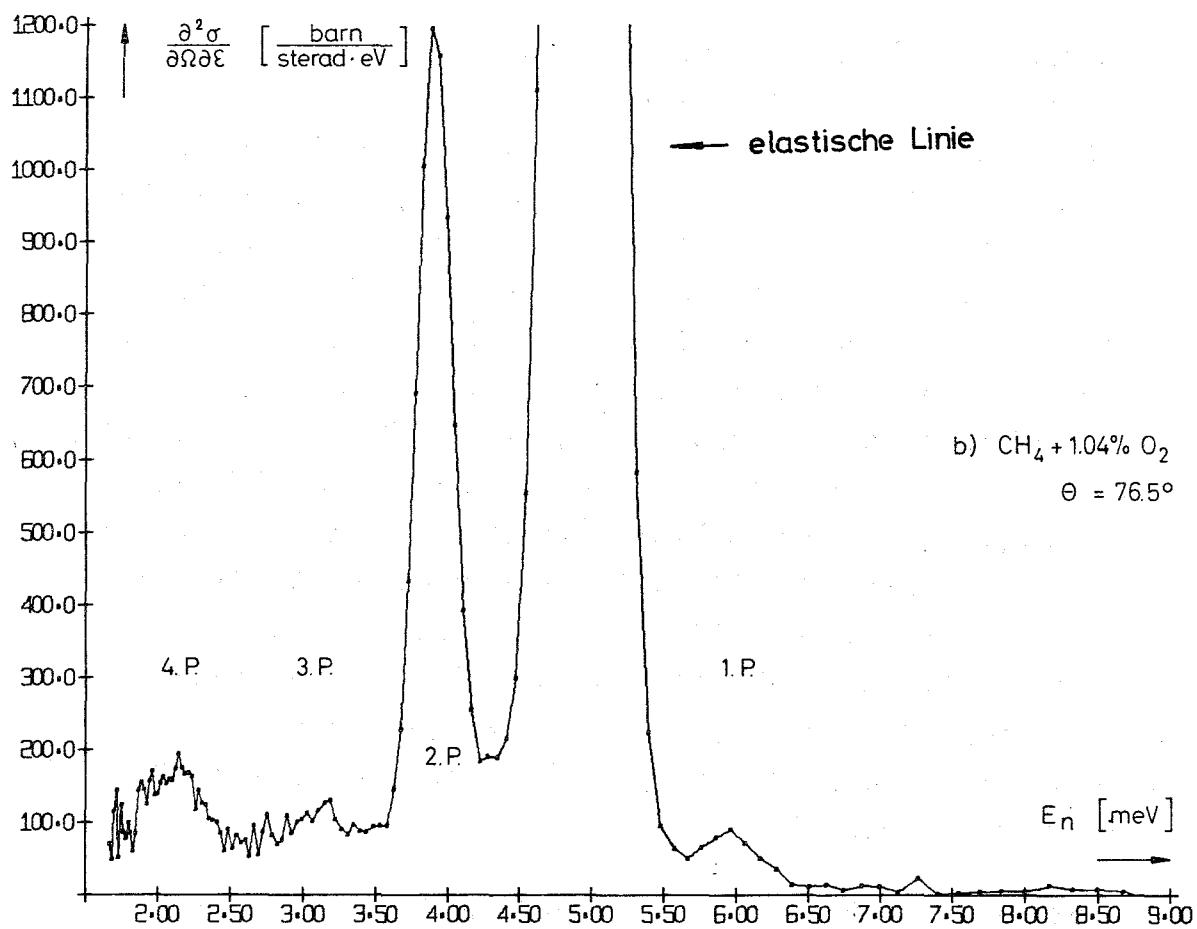


Abb. 20 Streuquerschnitt von  $\text{CH}_4$  bei  $4.4^\circ \text{K}$

Nachbarn im Kristallgitter zurückzuführen. Der Einfluß der Oktupol-Oktupol-Wechselwirkung auf die Bewegung eines  $\text{CH}_4$ -Moleküles wurde von Kataoka und Yamamoto nach der Methode des selbstkonsistenten Feldes für drei verschiedene feste Phasen und zwei verschiedene Mischungen der Gasmodifikationen untersucht (72-75). Die drei Phasen unterscheiden sich durch ihre Orientierungsstruktur, sie wurden in Abschnitt 2.3. beschrieben. In den beiden von Yamamoto betrachteten Mischungen sind die drei Spinspezies in den Konzentrationen vertreten, die dem thermischen Gleichgewicht bei hohen ("Normalmischung") und bei niedrigen Temperaturen ("Gleichgewichtsmischung") ( $300^\circ\text{K}$  und  $0^\circ$  bis  $20^\circ\text{K}$ ) entsprechen. Für beide Mischungen sind in der untersten festen Phase unterschiedliche Termschemata des behinderten  $\text{CH}_4$ -Rotators zu erwarten. Es bleibt die Frage zu klären, mit welcher der beiden Mischungen unsere Experimente durchgeführt wurden.

Die Streumessungen zeigen zunächst, daß das sehr reine Methan überhaupt nicht oder noch nicht vollständig konvertiert war, denn die Zugabe von Sauerstoff führte zu einer stärkeren Besetzung des Zustandes  $J = 0$ . Das ist nur verständlich, wenn das thermische Gleichgewicht in sehr reinem Methan, das etwa 8 Tage auf einer Temperatur von  $4.4^\circ\text{K}$  gehalten wurde, noch nicht erreicht war. Es bleibt weiterhin zu untersuchen, ob das  $\text{O}_2$ -dotierte Methan vollständig in die Kernspinnmischung konvertiert, die dem thermischen Gleichgewicht bei der Probertemperatur von  $4.4^\circ\text{K}$  entspricht.

Die Ergebnisse der Wirkungsquerschnittsmessungen im Vergleich mit den Wirkungsquerschnittsrechnungen, über die im vorausgegangenen Abschnitt berichtet wurde, können helfen, uns in dieser Frage zu orientieren.

Dazu betrachten wir das Verhältnis  $q_{01}$  der Dichten, mit denen die beiden Rotationszustände  $J = 0$  und  $J = 1$  besetzt sind.  $q_{01}$  wurde für die beiden von Yamamoto betrachteten

Mischungsverhältnisse und, unter Vernachlässigung des Kernspins, auch für den Fall eines sphärischen Rotators berechnet, wobei in allen drei Fällen für die Energie des 1. Rotationsniveaus der experimentell gefundene Wert von 1.06 meV eingesetzt wurde. Die Tabelle 4 enthält  $q_{01}$  für die Temperaturen  $4.4^\circ$ ,  $16^\circ$  und  $21^\circ\text{K}$ .

Tabelle 4

	T [ $^\circ\text{K}$ ]	$4.4^\circ$	$16^\circ$	$21^\circ$	Modell
1.	$q_{01}$	0.57	0.82	0.91	Normalmischung, eingefrorenes Gleichgewicht der drei Spinspezies
2.	$q_{01}$	1.82	0.24	0.2	sphärischer Rotator, Vernachlässigung der Kernspins
3.	$q_{01}$	9.1	1.2	1.0	Gleichgewichtsmischung, thermisches Gleichgewicht

Die Wirkungsquerschnittsrechnungen wurden für den sphärischen Rotator (zweites Modell der Tabelle 4) ausgeführt. Den theoretischen Verlauf des Quotienten der Wirkungsquerschnitte für die Auf- und Abwärtsstreuung:

$$Q_{01}(\theta_k) = \frac{\int \left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \lambda} \right)_{0 \rightarrow 1, k} d\lambda}{\int \left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \lambda} \right)_{1 \rightarrow 0, k} d\lambda} \quad (4-1)$$

als Funktion des Streuwinkels  $\theta_k$  zeigt für  $T = 4.4^\circ\text{K}$  die Abbildung 21.

Für ein Verhältnis der thermischen Besetzung der Zustände  $J = 0$  und  $J = 1$  von  $q_{01} = 1.82$  läßt dieses vereinfachte Modell, je nach Streuwinkel, ein Wirkungsquerschnittsverhältnis zwischen 11 und 13 erwarten.

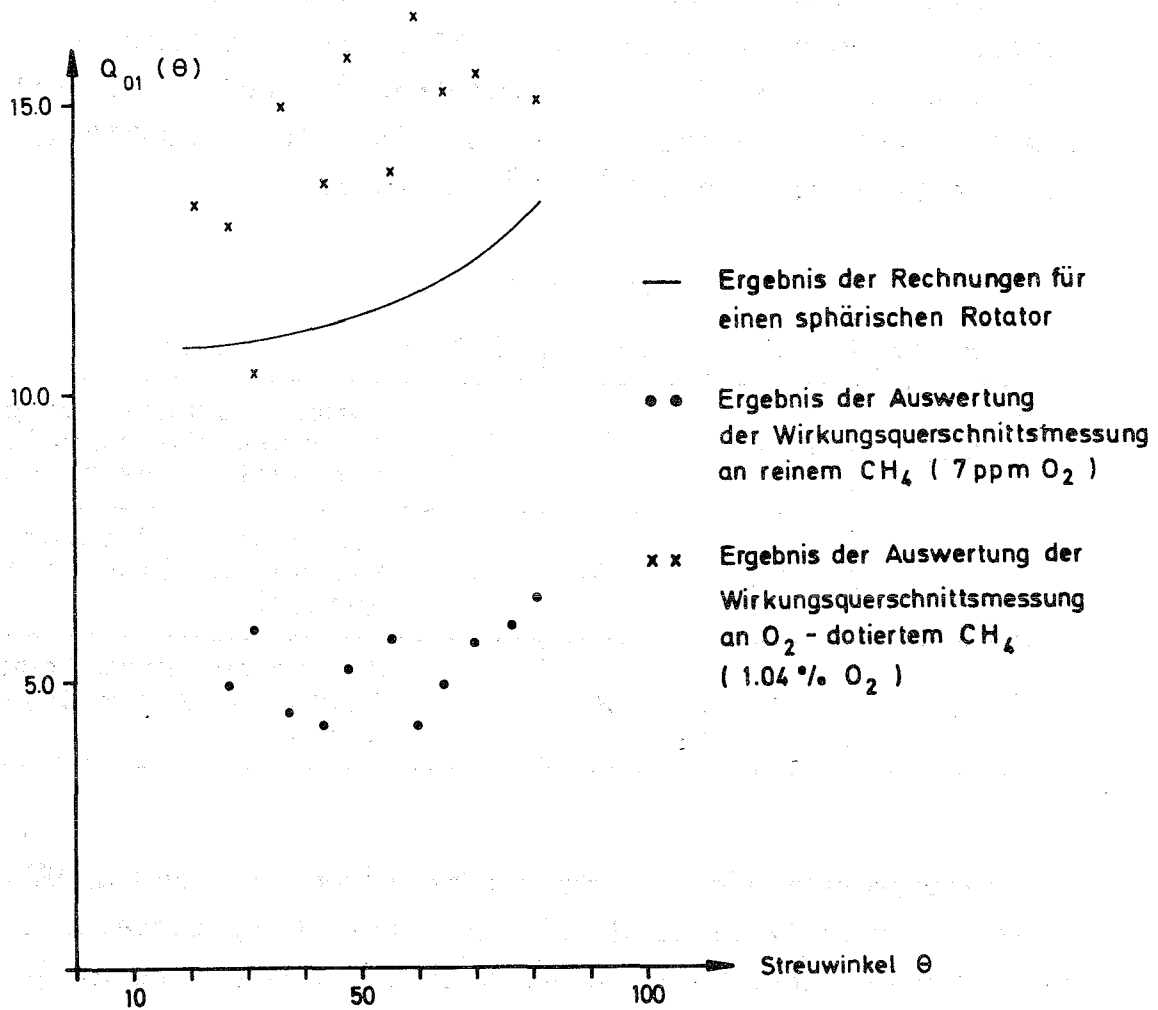


Abb. 21 Verhältnis der Wirkungsquerschnitte für die Übergänge 0 - 1 und 1 - 0

Die experimentellen  $Q_{01}$ -Werte sind, gemittelt über die gesamte Meßzeit von jeweils etwa 7 d, für beide Streuproben als Punkte und Kreuze in der Abbildung eingetragen. Sie wurden durch Integration der Gaußverteilungen erhalten, mit denen die experimentell gefundenen doppelt differentiellen Streuquerschnitte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate genähert wurden (s. Abb. 17).

Trotz der großen Streuung der Ergebnisse sieht man, daß das Verhältnis  $q_{01}$  der thermischen Besetzung der beiden untersten Rotationsniveaus im "sauberen" Methan näher an 0.57 als an 9.1 liegt. Das bedeutet, daß dort die Zusammensetzung der Spinspezies weitgehend der in der Normalmischung mit eingefrorenem Gleichgewicht entspricht. Die höheren  $Q_{01}$ -Werte des  $O_2$ -dotierten Methans sind ein Indiz für die durch Konversion stärkere Besetzung des Rotationszustandes  $J = 0$  im Vergleich zur ersten Streuprobe. Würde die Konversion jedoch vollständig bis zum thermischen Gleichgewicht abgelaufen sein ( $q_{01} = 9.1$ ), so müßten die experimentellen  $Q_{01}$ -Werte statt maximal bei 16 bei mindestens 60 liegen. Wie Sinha und Venkataraman gezeigt haben, führt die Berücksichtigung der Spinkorrelation bei der Berechnung der Wirkungsquerschnitte zu einer weiteren Erhöhung des Verhältnisses  $Q_{01}$  (116). Zusammenfassend können wir den Wirkungsquerschnittsmessungen entnehmen, daß in beiden Methanproben die Besetzung der Rotationsniveaus  $J = 0$  und  $J = 1$  nicht der entspricht, die im thermischen Gleichgewicht bei  $4.4^\circ K$  zu erwarten gewesen wäre. Die Sauerstoffdotierung führt zwar zu einer Bewegung des Systems auf das thermische Gleichgewicht zu, ohne daß dieses jedoch innerhalb von 6 Tagen erreicht wurde. Bemerkenswert ist, daß auch im nahezu  $O_2$ -freien Methan mit der Zeit eine Änderung des Besetzungsverhältnisses  $q_{01}$  beobachtet wurde, die auf Konversion schließen ließ. Dies konnte gezeigt werden, indem die Messung kurzzeitig unterbrochen und die bis zum Zeitpunkt  $t$  aufgelaufene Information  $N_{ki}(t)$  abgerufen wurde. Anschließend wurde die Messung ohne die Kanalinhalte zu löschen, neu gestartet.  $Q_{01}(\theta)$  wurde für die 11 Detektoren berechnet. Aus den Verhältnissen  $Q_{01}(\theta)$  wurde das arithmetische Mittel gebildet und in der Abbildung 22 über  $t$  aufgetragen. Die größte Änderung vollzieht sich im Methansystem innerhalb des ersten Tages, dann wird der Anstieg kleiner. Die Zählstatistik und die Meßzeit war nicht ausreichend, um festzustellen, ob sich  $\overline{Q_{01}}$  einem

Sättigungswert bereits genähert hat, oder ob die Änderung von  $\overline{Q_{01}}$  mit sehr kleiner Geschwindigkeit weiter fortschreitet.

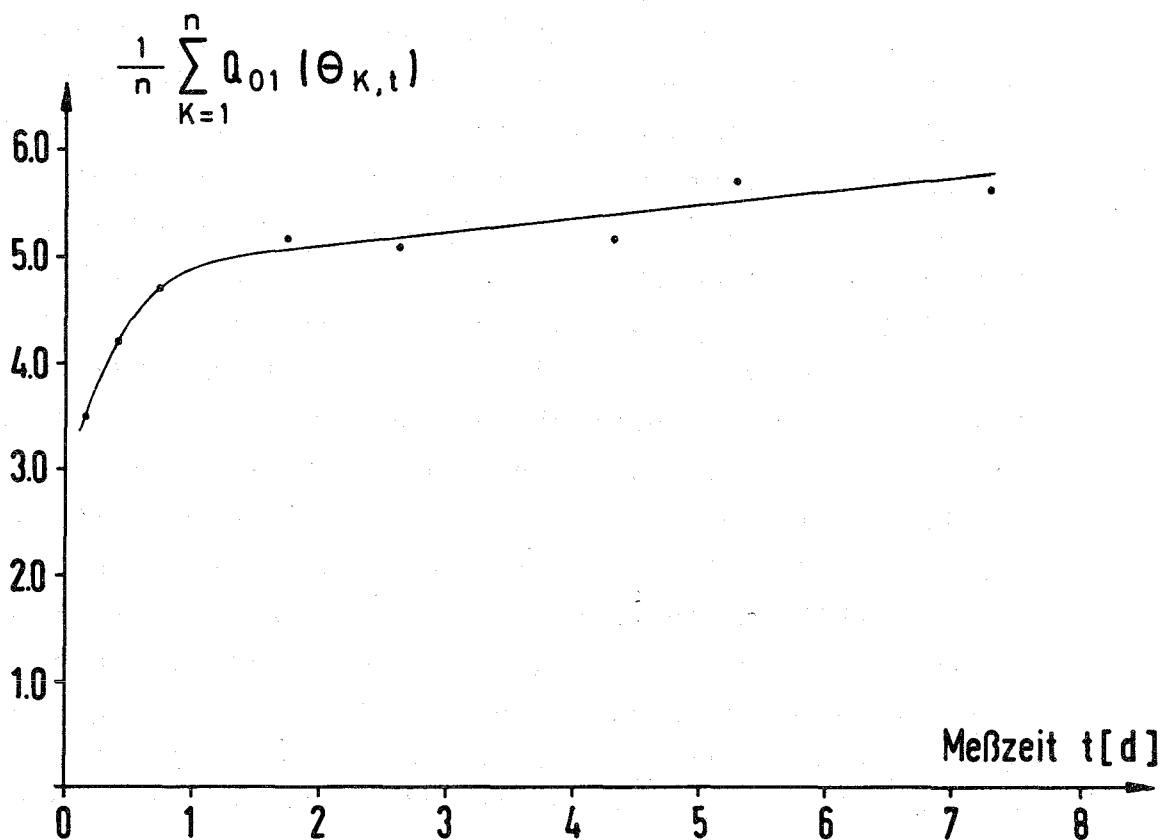


Abb. 22 Abhängigkeit des über die Streuwinkel gemittelten Quotienten der Wirkungsquerschnitt 0 - 1 und 1 - 0 über der Zeit

4.4. Vergleich der Wirkungsquerschnitte von  $\text{CH}_4$  zwischen  $21^\circ$  und  $4.4^\circ\text{K}$

In einer Versuchsreihe wurde die Temperaturabhängigkeit des Streuquerschnittes von Methan untersucht. Von der gleichen Streuprobe wurden, ohne die Probe zwischen den Messungen wieder aufzuschmelzen, Flugzeitspektren bei den Temperaturen



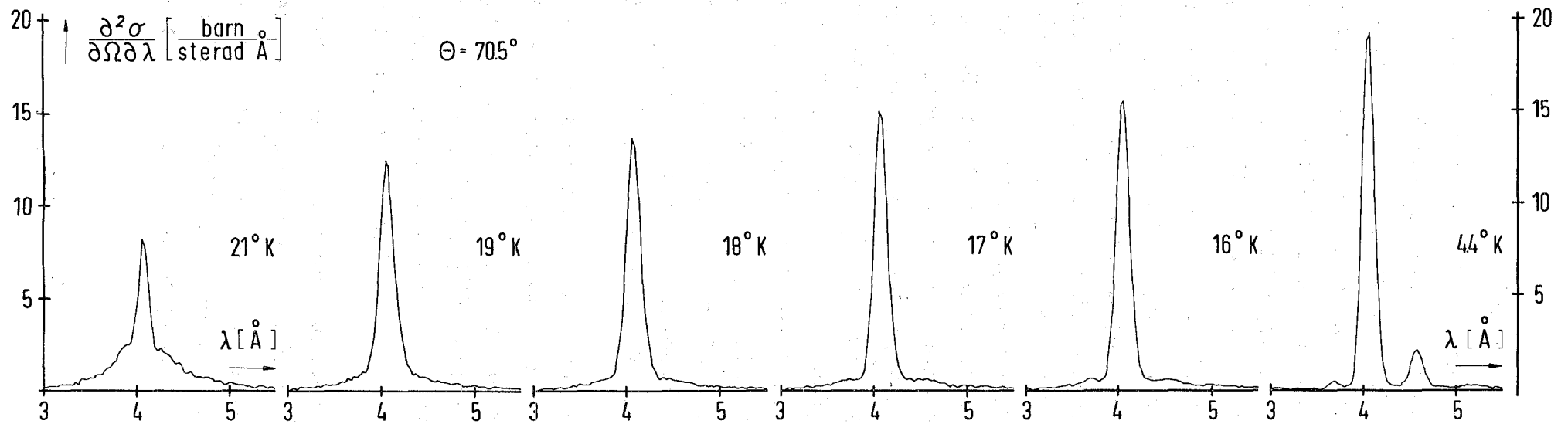


Abb. 23

Temperaturabhängigkeit des Streuquerschnittes von  $\text{CH}_4$

(Meßpunkte wurden durch Geraden miteinander verbunden)

21°K ( $\alpha$ -Phase), 19°, 18°, 17°, 16°K ( $\beta$ -Phase) und 4.4°K ( $\gamma$ -Phase) aufgenommen und aus ihnen die Wirkungsquerschnitte berechnet. Ausgehend von 21°K wurde die Proben-temperatur von Messung zu Messung schrittweise erniedrigt. In der Abbildung 23 werden für den Streuwinkel 70.5° die Streuquerschnitte bei verschiedenen Temperaturen einander gegenübergestellt. Vergleicht man die Wirkungsquerschnitte bei 4.4°K mit den bei 16 bis 19°K aufgenommenen, so fällt zweierlei auf: Nach Colwell (3) sollte zwischen 4.4°K und 16°K ein Phasenübergang höherer Ordnung liegen. Folgt man den Modellvorstellungen von Yamamoto, so wird in der Phase  $\beta$  eine Orientierungsstruktur des Methankristalles angetroffen, die einem von vier Molekülen freie Rotationen erlaubt im Gegensatz zur untersten Phase  $\gamma$ , in der alle Moleküle nur behinderte Rotationen ausführen können. Ordnet man den bei 4.4°K gefundenen 1.06 meV-Übergang diesen behinderten Rotationen zu, wie wir es bisher getan haben, so müßte er bei 16°K völlig verschwunden sein, an seine Stelle sollte ein Peak mit einem Abstand von 1.3 meV von der elastischen Linie treten. Die Intensität des Peaks sollte etwa ein viertel der Intensität des 1.06 meV-Überganges ausmachen, da für den Fall, daß keine Konversion im Methan stattgefunden hat, die Besetzung des Niveaus  $J = 0$  unabhängig davon ist, ob die Proben-temperatur 4.4°K oder 16°K beträgt.

Bei einer Proben-temperatur von 16°K wird - im Gegensatz zu dieser Erwartung - ein Peak, der einem Energieübertrag von 1.3 meV zuzuordnen wäre, nicht beobachtet. Der Wirkungsquerschnitt bei 16°K zeigt vielmehr den 1.06 meV-Übergang (s. Abb. 23), wenn auch mit deutlich kleinerer Intensität als bei der Proben-temperatur 4.4°K.

Mit unserer Versuchsanordnung war es nicht möglich, die Entwicklung des Wirkungsquerschnittes in dem Temperaturbereich zu verfolgen, in dem der Übergang von der Phase  $\beta$  zur Phase  $\gamma$  stattfinden soll (16° - 4.4°K). Da nach Collwell (3) der Phasenübergang nicht scharf einsetzt, sondern sich

über einen Temperaturbereich von mehreren Grad erstrecken soll, ist nicht sicher, ob ein Sprung im Charakter des Wirkungsquerschnittsverlaufes in der Umgebung der Phasenübergangstemperatur überhaupt beobachtet werden kann. Die Messung des Streuquerschnittes von  $\text{CH}_4$  bei  $5^\circ$ ,  $9.1^\circ$  und  $11^\circ\text{K}$  von Harker und Brugger (59) zeigen eher die Tendenz einer stetigen Änderung, insbesondere einer stetigen Abnahme des 0 - 2-Überganges mit wachsender Temperatur. Die gleiche Temperaturabhängigkeit zwischen  $4.4^\circ\text{K}$  und  $16^\circ\text{K}$  wird daher auch für den behinderten 0 - 1-Rotationsübergang zu erwarten sein, weil in beiden Fällen für die Größe der Querschnitte die Besetzung des Rotationszustandes  $J = 0$  maßgebend ist.

Verschiedentlich wurden Bedenken geäußert, die von Colwell und Mitarbeitern entdeckte, schwach ausgeprägte Anomalie der spezifischen Wärme des  $\text{CH}_4$  bei  $8^\circ\text{K}$  als Ausdruck einer Phasenänderung zu interpretieren (112). Die Beobachtung der Temperaturabhängigkeit des Streuquerschnittes von  $\text{CH}_4$ , die zwischen  $4.4^\circ\text{K}$  und  $16^\circ\text{K}$  auf keine sprunghafte Änderung hinweist und ein Vergleich der theoretisch berechneten mit den experimentell bestimmten Streuquerschnitten für den elastischen Peak und den 0 - 1-Übergang bei  $4.4^\circ\text{K}$  stützen diese Auffassung. Während nämlich die experimentellen und die theoretischen Werte für den elastischen Streuquerschnitt im Extremfall nur 30 % voneinander abweichen und damit recht gut miteinander übereinstimmen, unterscheiden sich die entsprechenden Werte für den Streuquerschnitt des 0 - 1-Überganges um mehr als einen Faktor 4 (s. Abb. 24). Dieser Vergleich zeigt, daß trotz aller Zurückhaltung, die der Beschreibung der Bewegung der  $\text{CH}_4$ -Moleküle im Festkörper durch die Griffing-Theorie entgegengebracht werden muß, mit großer Wahrscheinlichkeit im ganzen Temperaturintervall zwischen  $4.4^\circ\text{K}$  und  $20.5^\circ\text{K}$  die Orientierungsstruktur II angetroffen wird, die jeweils einem von vier Molekülen Rotationen erlaubt. Allerdings sollten dies keine freien

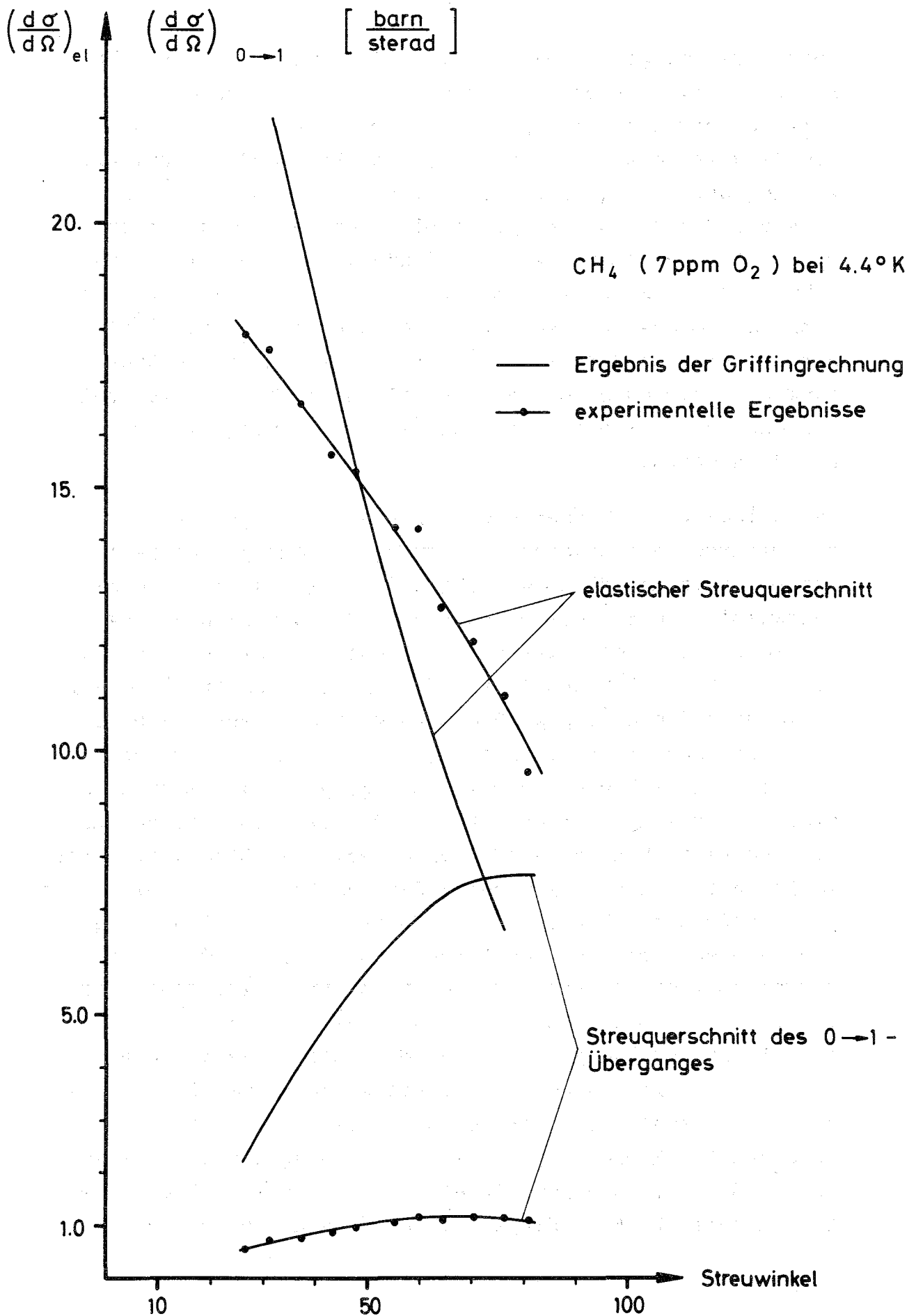


Abb. 24 Winkelabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes für die elastische Streuung und den 0 → 1 Übergang

Rotationen sein wie die gemessenen Energieüberträge zeigen. Die Abnahme des 0 - 1-Querschnittes mit steigender Temperatur könnte durch die temperaturabhängige Änderung des inneren Feldes, das einem Teil der  $\text{CH}_4$ -Moleküle behinderte Rotationen ermöglicht, verursacht sein. Das Anwachsen der inelastischen Streuung in der Umgebung der elastischen Linie mit der Temperatur (s. Abb. 23) weist darauf hin, daß die Rotationsdiffusion immer stärker wird und die Fluktuation der Orientierungsrichtungen erhöht. Daraus könnte die Störung des inneren Feldes für einen Teil der behindert rotierenden Moleküle resultieren, die schließlich soweit geht, daß für Temperaturen oberhalb  $18^\circ\text{K}$  keine diskreten Rotationsübergänge mehr beobachtet werden.

Offenbar treten im Methan selbst bei  $4.4^\circ\text{K}$  ganz niederenergetische Bewegungsformen auf, wie die Analyse der Halbwertsbreite der elastischen Linie zeigt, die hierfür ein guter Indikator ist. Sie ist gegenüber der Halbwertsbreite der elastischen Linie der Va-Streuprobe, die der Auflösungsfunktion des Flugzeitspektrometers entspricht, deutlich verbreitert.

In der Phase  $\alpha$ , in der nach Yamamoto (72-75) wegen des Fehlens jeglicher Orientierungsordnung alle  $\text{CH}_4$ -Moleküle frei rotieren sollten, treten keine diskreten Energieübergänge auf (s. Abb. 23). Insofern gibt es keinen Bruch in der Entwicklung des Wirkungsquerschnittes beim Durchgang durch den  $\lambda$ -Punkt. Dieses Ergebnis, obwohl es zunächst überrascht, deckt sich mit den Ergebnissen der Ramanspektroskopischen Untersuchungen und der Messungen der Rotationsschwingungsspektren im Infraroten, die in der Phase  $\alpha$  ausgeführt wurden (34-37). Auch dort wurden keine diskreten Rotationsübergänge gefunden. Die mit steigender Temperatur fallende Tendenz der  $\text{CH}_4$ -Moleküle, sich nach bevorzugten Gleichgewichtslänge zu orientieren, setzt sich in der Phase  $\alpha$  fort. Sie führt nicht dazu, daß freie Rotationen im klassischen Sinne einsetzen, sondern zu einer Zunahme der

Rotationsdiffusion (60, 122, 123) wie die sprunghafte Erhöhung des breiten inelastischen Untergrundes in der Umgebung der elastischen Linie zeigt, sobald der  $\lambda$ -Punkt überschritten wird (Abb. 23).

5. Literaturverzeichnis

- (1) G.Herzberg  
Molecular Spectra and Molecular Structure;  
D. van Nostrand Comp., 307 (1962)
- (2) K.Clusius  
Z. phys. Ch. (B) 3, 41 (1929)
- (3) J.H.Colwell, E.K.Gill, J.K.Morrison  
J. Ch. Phys. 36, No. 8, 2223 (1962)
- (4) A.Eucken  
Ztschr. Elektrochem. Bd. 45, Nr. 2, 126 (1939)
- (5) P.Ehrenfest  
Proc. Acad. Sci. Amsterdam 36, 153 (1933)
- (6) C.Domb  
Proc. of the 9. Int. Conf. of Low Temp. Phys. (1964)
- (7) J.Frenkel  
Acta Physicochim. U.R.S.S. 3, 23 (1935)
- (8) L.D.Landau and E.M.Lifshitz  
Statistical Physics, Pergamon Press, Ltd, 438 (1958)
- (9) S.C.Greer and L.Meyer  
J. Chem. Phys., Vol. 52, 468 (1970)
- (10) S.C.Greer and L.Meyer  
Z. angew. Phys. Bd. 27, H. 3, 198 (1969)
- (11) A.Schallamach  
Proc. Roy. Soc. A 171, 569 (1939)
- (12) M.Borghini  
CERN 68-32 (1968)
- (13) L.Pauling  
Phys. Rev. Vol. 36, 430 (1930)
- (14) R.H.Fowler  
Proc. Roy. Soc., A 149, 1 (1935)
- (15) A.W.Maue  
Ann. d. Phys. 5. Folge, Bd. 30 (1937), 555
- (16) A.Eucken und H.Veith  
Ztschr. f. phys. Chem. 34, 275 (1936)
- (17) L.A.K.Staveley  
J. Phys. Chem. Solids Vol. 18, No. 1, 46 (1961)
- (18) J.H.Colwell, E.K.Gill, J.A.Morrison  
J. Ch. Phys. 39, No. 3, 635 (1963)
- (19) J.Bigeleisen, C.B.Cragg and M.Jeevanandam  
J. Chem. Phys. Vol. 47, No. 11, 4335 (1967)
- (20) J.P.Boon, J.C.Legros, G.Thomas  
Physica 33, 547 (1967)

- (21) A.F.Grigor and W.A.Steele  
J. Chem. Phys. Vol. 48, No. 3, 1032 (1967)
- (22) A.F.Grigor and W.A.Steele  
J. Chem. Phys. Vol. 48, No. 3, 1038 (1967)
- (23) J.H.Colwell, E.K.Gill, J.A.Morrison  
J. Ch. Phys. Vol. 42, No. 9, 3144 (1964)
- (24) J.S.Rosenshein and W.M.Whitney  
Proc. of the 9<sup>th</sup> Int. Con. on Low Temp. Phys. (1964)
- (25) S.Walker and H.Straw  
Spectroscopy; Vol. 1, London: Chapman and Hall (1961)
- (26) A.H.Cook and L.E.Drain  
Proc. Phys. Soc. A65, 894 (1952)
- (27) N.Bloombergen, E.M.Purcell, R.V.Pound  
Phys. Rev. 73, 679 (1948)
- (28) J.T.Thomas, N.L.Alpert, H.C.Torrey  
J. Chem. Phys. 18, 1511 (1950)
- (29) R.P.Wolf and W.M.Whitney  
Proc. of the 9<sup>th</sup> Int. Conf. on Low Temp. Phys. (1964)
- (30) Kazuhisa Tomita  
Phys. Rev. Vol. 89, No. 2, 429 (1953)
- (31) R.M.Bansal, L.S.Kothari, S.P.Tewari  
Phys. Lett. Vol. 33 A, No. 4, 209 (1970)
- (32) J.A.Glasel  
J. Chem. Phys. Vol. 34, No. 5, 1649 (1961)
- (33) H.S.Gutowsky and G.E.Pake  
Journ. of Chem. Phys. 18, 162 (1950)
- (34) G.B.Savitsky and D.F.Horning  
Journ. of Chem. Phys. 36, No. 10, 2634 (1962)
- (35) M.F.Crawford, H.L.Welsh, J.H.Harrdd  
Can. Journ. of Physics, Vol. 30, No. 2, 81 (1952)
- (36) A.Anderson and R.Savoie  
Journ. of Chem. Phys. Vol. 43, No. 10, 3468 (1965)
- (37) G.E.Ewing  
Journ. of Chem. Phys. Vol. 40, No. 1, 179 (1964)
- (38) A.Cabana, G.B.Savitsky, D.F.Horning  
Journ. of Chem. Phys. Vol. 39, No. 11, 2942 (1963)
- (39) R.G.Gordon  
Journ. of Chem. Phys., Vol. 43, No. 4, 1307 (1965)
- (40) R.G.Gordon  
Journ. of Chem. Phys., Vol. 44, No. 5, 1830 (1966)
- (41) L. van Hove  
Phys. Rev. Vol. 95, No. 1, 249 (1954)



- (42) W.H.Furry  
Phys. Rev. 107, 7 (1957)
- (43) L.D.Favro  
Phys. Rev. 119, 53 (1960)
- (44) B.K.Aldred, R.C.Eden, J.W.White  
Discuss. Farad. Soc. 43, 169 (1967)
- (45) V.F.Sears  
Can. J. of Phys. Vol. 45, No. 2, 237 (1967)
- (46) G.F.Longster and J.W.White  
Molecular Physics, Vol. 17, No. 1, 1 (1969)
- (47) Z.Rogalska  
Act. Phys. Pl. 27, 581 (1965)
- (48) W. van Dingenen and M. Neve de Mevergnies  
Physica 30, 237 (1964)
- (49) W.L.Whittemore  
Nucl. Sci. and Eng. 18, 182 (1964)
- (50) P.S.Leung, J.Markisz, T.I.Taylor, W.W.Havens  
WASH-1079
- (51) B.Dorner and H.H.Stiller  
Phys. stat. sol. 18, 795 (1966)
- (52) B.Dorner und H.H.Stiller  
Phys. stat. sol. 5, 511 (1964)
- (53) B.Dorner and H.Stiller  
Proc. Symp. on Incl. Scott. of Neutr. Bombay Dec. (1964)
- (54) H.Stiller and S.Hautecler  
IAEA Symp. on Incl. Scatt. of Neutrons from Solids and  
Liquids, Chalk River 1962; Vol. II, 281 (IAEA Vienna  
1963)
- (55) A.Bajorek, I.Natkaniec, K.Parlinski et.al.  
INP No. 604/PS (1968)
- (56) J.A.Janik, K.Otnes, G.Solt, G.Kosaly  
Diskuss. Farad. Soc. 48, 87 (1969)
- (57) Y.D.Harker  
WASH-1068 (1966)
- (58) Y.D.Harker and R.M.Brugger  
J. Chem. Phys. 42, 275 (1965)
- (59) Y.D.Harker and R.M.Brugger  
J. Chem. Phys. 46, 2201 (1967)
- (60) H.Stiller and T.Springer  
Z. f. Naturforschung 264, 575 (1971)
- (61) J.J.Rush, T.I.Taylor, W.W.Havens  
Phys. Rev. Lett. 5, 507 (1960)
- (62) J.J.Rush, T.I.Taylor, W.W.Havens  
J. Chem. Phys. 35, 2265 (1961)
- (63) J.J.Rush, T.I.Taylor, W.W.Havens  
J. Chem. Phys. 37, 234 (1961)

- (64) H.Stiller und S.Hautecler  
Z. f. Phys. 166, 393 (1962)
- (65) B.A.Dasannacharya, G.Venkataraman, K.Usha Deniz  
IAEA Symposium on Incl. Scatt. of Neutrons, Bombay,  
Dec. (1964)
- (66) B.A.Dasannacharya and G.Venkataraman  
Phys. Rev. 156, 196 (1967)
- (67) W.L.Whittemore  
Nucl. Sci. and Eng. 18, 182 (1964)
- (68) G.W.Griffing  
Phys. Rev. 124, 1489 (1961)
- (69) P.A.Egelstaff and P.Schofield  
Nucl. Sci. Eng. 12, 260 (1962)
- (70) R.Stockmeyer  
Jül-292-RW (1965)
- (71) H.M.James and Th.A.Keenan  
J. Chem. Phys. 31, 12 (1958)
- (72) T.Yamamoto and Y.Kataoka  
Phys. Rev. Lett. 20, 1 (1968)
- (73) T.Yamamoto  
J. Chem. Phys. 48, 3193 (1968)
- (74) T.Yamamoto  
J. Chem. Phys. 48, 3199 (1968)
- (75) Y.Kataoka and T.Yamamoto  
Suppl. Progr. Theoret. Phys., Extra Number, 436 (1968)
- (76) B.N.Brockhouse  
Bull. Am. Phys. Soc. 3, 233 (1958)
- (77) W.Gläser  
Proc. Symp. Neutr. Time-of-Flight Methods, E.A.N.D.C.,  
Saclay, 301 (1961)
- (78) W.Gläser  
Nukleonik 7, 64 (1965)
- (79) P.A.Egelstaff, H.London, F.J.Webb  
Proc. Conf. de Physique des Basses Temperatures,  
Paris, 375 (1955)
- (80) I.Butterworth, P.A.Egelstaff, H.London, F.J.Webb  
Phil. Mag. 2, 917 (1957)
- (81) B.Jacrot, A.Lacaze, L.Weil  
10<sup>e</sup> Congres international du froid, Copenhague (1959)
- (82) A.Lacaze  
Rapport C.E.A. no 2012 (1962)
- (83) B.Jacrot  
Rapport C.E.A. no 2169 (1962)

- (84) F.J.Webb and D.G.Pearce  
Proc. Symp. Inel. Scatt. of Neutr. in Sol. and Liqu.  
Chalk River 1962;
- (85) E.Tunkelo and A.Palmgren  
Nucl. Instr. Meth. 46, 266 (1966)
- (86) J.J.Antal, A.F.Landry, A.A.Warnas  
Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 13, 715,  
Plenum Pres (1968)
- (87) C.Doose  
Interner Bericht der KFA Jülich (1965)  
"Die Strahlrohreinbauten für die kalte Neutronenquelle  
am FRJ-2 (DIDO)"
- (88) W. van Dingenen and S.Hautecler  
Proc. Symp. Scat. of Neutr. in Sol. and Liqu.  
Vienna 1960, 453
- (89) D.O'Connor, E.Maliszewski, W.Bedelek  
Proc. Symp. Inel. Scat. of Neutr. in Sol. and Liqu.  
Vienna 1960, 447
- (90) A.W.Mc Reynolds and W.L.Whittemore  
Proc. Symp. Inel. Scat. of Neutr. in Sol. and Liqu.  
Vienna 1960, 421
- (91) L.B.Borst  
Proc. Symp. Inel. Scat. of Neutr. in Sol. and Liqu.  
Vienna 1960, 437
- (92) W. van Dingenen  
Nucl. Instr. Meth. 16, 116 (1962)
- (93) H.Rauch und H.Schmidt  
Atomkernenergie, 10, 243 (1965)
- (94) W.Koeppe  
Pure and Appl. Cryog. Vol. 4, 341, Perg. Press (1967)
- (95) F.J.Webb  
Nucl. Sci. Eng. 9, 120 (1961)
- (96) F.J.Webb  
J.Nucl. Energy 17, 187 (1963)
- (97) F.J.Webb  
Technology and uses of Liquid Hydrogen edited by  
R.B.Scott Perg. Press 1964
- (98) S.J.Cooking and F.J.Webb  
Thermal Neutron Scattering, edited by P.A.Egelstaff  
Academic Press, 158 (1965)
- (99) J.G.Dash and H.S.Sommers  
Rev. Sci. Instr. 24, 81 (1953)
- (100) G.Krüger  
Kerntechnik 8, 273 (1966)

- (101) W.Schott  
Z. Phys. 231, 243 (1970)
- (102) C.A.Swenson and R.H.Stahl  
Rev. Sci. Instr. 25, 6, 608 (1954)
- (103) G.Klipping  
Chemie-Ing.-Tech. 36, 430 (1964)
- (104) W.Gläser  
KFK-Bericht 261 (1964)
- (105) K.H.Beckurts  
Habilitationsschrift, TH Karlsruhe (1960)
- (106) H.Ripfel  
Dissertation, TH Karlsruhe (1966)
- (107) A.C.Zemach and R.J.Glauber  
Phys. Rev. 101, 1, 118 (1955)
- (108) A.C.Zemach and R.J.Glauber  
Phys. Rev. 101, 1, 129 (1955)
- (109) G.W.Griffing  
Proc. Symp. on Inel. Scat. of Neutr. in Sol. and  
Liq.; Chalk River, Sept. (1962) (Programmiert  
v. A.Merkel)
- (110) E.B.Wilson  
J. Chem. Phys. 3, 276 (1935)
- (111) R.P.Wolf and W.M.Whitney  
Proc. 9<sup>th</sup> Int. Conf. on Low Temp. Phys. (1964)
- (112) H.P.Hopkins, P.L.Donoho and K.S.Pitzer  
J. Chem. Phys. 47, 864 (1967)
- (113) O.Runolfson and S.Mango  
Phys. Lett. Vol. 28 A, No. 3, 254 (1968)
- (114) F.H.Frayer and G.E.Ewing  
J. Chem. Phys. 48, 2, 781 (1968)
- (115) K.Motizuki and T.Nagamiya  
J. Phys. Soc. Japan 11, 93 (1956)
- (116) S.K.Sinha and G.Venkataraman  
Phys. Rev. 149, 1 (1966)
- (117) C.Doose  
Third International Cryogenic Engineering Conference  
Berlin, Mai (1970)
- (118) P.Ageron, J.Verdier, R.Ewald und H.D.Harig  
Atomwirtschaft März, 125 (1971)
- (119) F.Spath, E.Karb und H.Oehme  
KFK-Bericht 818 (1968)
- (120) W.Gläser  
Dissertation, TH Karlsruhe (1964)
- (121) W.Press  
KFA-Report Jül-738-FF

- (122) K.Sköld  
J. Chem. Phys. 49, 2443 (1968)
- (123) P.A.Egelstaff  
J. Chem. Phys. 53, 2590 (1970)
- (124) J.Herczeg and R.E.Stoner  
J. Chem. Phys. Vol. 54, 2284 (1971)

